

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO AFFONSO PFAFFENZELLER

MODELAGEM DE PROCESSOS USANDO
EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS
FRACIONÁRIAS

Curitiba
2010

RODRIGO AFFONSO PFAFFENZELLER

MODELAGEM DE PROCESSOS USANDO
EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS
FRACIONÁRIAS

Dissertação apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
Química, Área de Concentração em
Modelagem, Simulação, Otimização
e Controle de Processos,
Departamento de Engenharia
Química, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná,
como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo
Kaminski Lenzi

Orientador: Prof. David Alexander
Mitchel, Ph.D.

Curitiba
2010

À minha querida mãe lara e à Ana, o grande amor da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amigos presentes, especialmente ao professor Marcelo K. Lenzi pela oportunidade oferecida e enorme empenho, que abriu as portas de seu laboratório de pesquisa para o desenvolvimento desse trabalho, ambiente conquistado com muita determinação desse ainda jovem e sonhador. Foi orientador científico e amigo companheiro nos momentos mais difíceis que encontrei nesse percurso.

RESUMO

O emprego de técnicas de modelagem de processos químicos é de fundamental importância para descrição matemática dos mesmos e a aplicação de técnicas de controle de processo que venham garantir sua operação segura e competitiva. Neste trabalho, aplicou-se o ferramental baseado em equações diferenciais de ordem fracionárias para a modelagem de sistemas de engenharia química. Mais especificamente, foram estudadas e aplicadas técnicas numéricas para problemas não reportados na literatura, concernentes à sistemas com geometria radial. Em uma segunda etapa, foram analisadas a mistura de sólidos e a dispersão axial sob a ótica de equações diferenciais fracionárias. A partir de dados experimentais previamente reportados na literatura, foram estimados parâmetros de modelos representados por equações diferenciais de ordem fracionária tipo parcial. Considerando a técnica heurística de algoritmos genéticos, foram estimados parâmetros do modelo de ordem fracionária e de ordem inteira para comparação. Em ambos os estudos, mistura de sólidos e dispersão axial, o modelo fracionário levou à menores valores da função objetivo usada para estimação de parâmetros. Para mistura de sólidos o modelo fracionário obteve $FOBJ = 0,0480$ e o modelo inteiro obteve $FOBJ = 0,0501$. Para dispersão axial, o modelo fracionário obteve $FOBJ = 0,0593$ e o modelo inteiro obteve $FOBJ = 0,0766$. Desta forma, o ajuste dos pontos experimentais mostrou-se melhor pelo modelo fracionário, o que pode ser comprovado pela inspeção visual dos gráficos comparativos, o que comprava a viabilidade do uso de equações diferenciais fracionárias para a modelagem de sistemas de engenharia química.

ABSTRACT

The use of process modeling techniques plays a key role for mathematical description of chemical processes and the consequent use of process control techniques which allow a safer and competitive operation. In this work, fractional differential equations were used to model chemical engineering systems. More specifically, numerical techniques were studied applied to solve equations not reported in the literature, mainly concerning radial systems. In a second step, solid mixture and axial dispersion were considered for modeling purposes using fractional differential equations. From experimental data previously reported in the literature, parameters were estimated in order to obtain a fractional partial differential equation based model to adequately describe the data. The heuristic technique of genetic algorithms was considered for parameter estimation and as benchmark of comparison integer order models were also obtained. In both studies, i.e., solid mixing and axial dispersion, the fractional based model lead to lower values of the objective function used for parameter estimation. For solid mixing studies, the fractional model lead to $FOBJ = 0,0480$, while the integer model lead to $FOBJ = 0,0501$. For axial dispersion, the fractional model lead to $FOBJ = 0,0593$ and the integer model lead to $FOBJ = 0,0766$. Consequently, the fractional model provided a better experimental data fit, which can also be proved by visual inspection of comparative plots. Therefore, fractional differential equations can be successfully used for chemical engineering systems modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Interpretação geométrica da derivada de ordem fracionária	7
Figura III.1 – Misturador rotativo	25
Figura III.2 – Concentração do corante em cada ponto de amostragem	25
Figura III.3 – Aparato para medição da dispersão axial	26
Figura III.4 – Concentração de traçador	26
Figura IV.1 – Análise da solução numérica – $f(t) = t \cdot e^{-t}$	27
Figura IV.2 – Análise da solução numérica – $f(t) = t^{-1} \cdot e^{-1/t}$	28
Figura IV.3 – Análise da solução numérica – $f(t) = e^{-t} \cdot \sin(0,2 \cdot t)$	28
Figura IV.4 – Análise da de sensibilidade solução numérica	29
Figura IV.5 – Comparação melhor solução numérica com solução analítica	30
Figura IV.6 – Comparação solução numérica e solução analítica – Eq. (IV.4)	31
Figura IV.7 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$	32
Figura IV.8 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,057$	32
Figura IV.9 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$, para $x=0,5$	33
Figura IV.10 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$	34
Figura IV.11 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.10), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,050$	34
Figura IV.12 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$, para $x=0,5$	35
Figura IV.13 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=0,5$ e $\beta=2$	35
Figura IV.14 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.10), $\alpha=0,5$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,050$	36
Figura IV.15 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=1$; $\beta=1$; $\gamma=2$	37
Figura IV.16 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=1$; $\beta=0,5$; $\gamma=1,5$	37
Figura IV.17 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=0,5$; $\beta=1$; $\gamma=1$	37
Figura IV.18 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=1$; $\beta=1$	38
Figura IV.19 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=0,8$; $\beta=0,8$	39
Figura IV.20 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=1$; $\beta=0,5$	39
Figura IV.21 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=0,5$; $\beta=1$	39

Figura IV.22 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=1$; $\beta=1$	40
Figura IV.23 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=1$; $\beta=0,5$	41
Figura IV.24 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=0,5$; $\beta=1$	41
Figura V.1 – Influência da ordem D considerando $\alpha=1,2$ e a posição $x=0$	44
Figura V.2 – Influência da ordem α considerando $D=12$ e a posição $x=0$	44
Figura V.3 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0$	46
Figura V.4 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=16$	46
Figura V.5 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=35$	47
Figura V.6 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=50$	47
Figura V.7 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=65$	48
Figura VI.1 – Influencia do parâmetro D para $\alpha = 1,2$ na posição $x=0,33$	51
Figura VI.2 – Influencia do parâmetro α para $D=0,0002$ na posição $x=0,58$	51
Figura VI.3 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0,33$...	53
Figura VI.4 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0,58$...	53

NOMENCLATURA

a	Terminal inferior da derivada fracionária Eq. (II.02)
$\frac{d^n f(x)}{dx^n}$	Derivada de ordem inteira n de $f(t)$ em relação à x
$f(t)$	Função f com variável independente t
$f(x)$	Função f com variável independente x
$f^\beta(x) = \frac{d^\beta f(x)}{dx^\beta}$	Derivada de ordem fracionária β de $f(x)$ em relação à x
FOBJ	Função Objetivo a ser minimizada na estimação de parâmetros
h	Discretização
$j!$	Fatorial de j
n	Ordem de derivada inteira
t	Tempo
$E_{\alpha,\beta}^{(k)}$	Derivada de ordem k da função Mittag-Leffler com parâmetros α e β

LETRAS GREGAS

α	Ordem de derivada fracionária
β	Ordem de derivada fracionária
γ	Ordem de derivada fracionária
\otimes	Operador produto de Kronecker
τ	Variável muda de integração
τ	Variável da dinâmica da função de transferência
$\Gamma(x)$	Função gama do argumento x
$\gamma(\beta, k)$	Coefficiente do cálculo para explicação geométrica da derivada fracionária

CONJUNTOS NUMÉRICOS

\mathbb{N}	Conjunto de números naturais
\mathbb{R}	Conjunto de números reais
\mathbb{Z}	Conjunto de números inteiros

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO	1
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS E ESTRUTURA	2
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1 – INTRODUÇÃO	4
2 – EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA	4
2.1 – BREVE HISTÓRICO	4
2.2 – DEFINIÇÃO E REPRESENTAÇÃO	5
2.3 – APLICAÇÕES	7
3 – MODELAGEM FRACIONÁRIA DE PROCESSOS	8
3 – SOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA	11
3.1 – SOLUÇÃO NUMÉRICA	11
3.2 – SOLUÇÃO ANALÍTICA	14
3 – MODELAGEM DA MISTURA DE SÓLIDOS USANDO EDFs	15
4 – MODELAGEM DE SISTEMAS REACIONAIS USANDO EDFs	16
5 – ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
III - METODOLOGIA	17
1 – INTRODUÇÃO	17
2 – MÉTODO NUMÉRICO	17
3 – MÉTODO ANALÍTICO	20
4 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	22
5 – DADOS EXPERIMENTAIS – MISTURA DE SÓLIDOS	25
6 – DADOS EXPERIMENTAIS – DISPERSÃO AXIAL EM REATORES	26
IV. SOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIAS	27
1 – INTRODUÇÃO	27
2 – EQUAÇÕES ORDINÁRIAS	27
3 – EQUAÇÕES PARCIAIS	31
3.1 – GEOMETRIA PLANA	31
3.2 – GEOMETRIA “CILÍNDRICA”	38
3.3 – GEOMETRIA “ESFÉRICA”	40
V. MISTURA DE SÓLIDOS	42
1 – INTRODUÇÃO	42
2 – MODELO PROPOSTO	42

3 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	43
4 – VALIDAÇÃO DO MODELO	45
VI. DISPERSÃO AXIAL	49
1 – INTRODUÇÃO	49
2 – MODELO PROPOSTO	49
3 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	50
4 – VALIDAÇÃO DO MODELO	52
VII. CONCLUSÕES & SUGESTÕES	54
1 – CONCLUSÕES	54
2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

I – INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Devido à competitividade do mercado mundial e maiores exigências em termos de qualidade e características do produto final, além de uma legislação ambiental mais severa, o sistema de produção tem que ser cada vez mais eficiente. Sendo assim, além do próprio projeto adequado (concepção e ampliação de escala), o uso de técnicas de controle e otimização no ambiente real de produção é de fundamental importância. Para aplicação eficiente destas técnicas, é imprescindível a existência de instrumentação adequada para a medição em linha de propriedades do material que está sendo produzido e, principalmente, de um modelo matemático que seja capaz de descrever o comportamento do processo em questão. Por modelo do processo deve-se compreender a descrição dos principais fenômenos envolvidos (mecanismos de transferência de massa, energia e reação) e a evolução com o tempo de suas propriedades.

A engenharia química apresenta diversos sistemas que podem ser alvo de modelagem de processos. Dentre estes, destacam-se a análise e mistura de sólidos, cuja aplicação em sistemas particulados e dimensionamento de equipamentos tanto de mistura/separação quanto de reação são de fundamental importância. Por outro lado, a modelagem de sistemas reacionais, mesmo que em fase homogênea pode ser complexa, tendo em vista o difícil estudo de mecanismos cinéticos.

A literatura apresenta diversas técnicas clássicas para o desenvolvimento de modelos matemáticos. Estas podem ser divididas em duas classes básicas: a obtenção de modelos fundamentais (a partir de balanços de massa, energia e quantidade de movimento) e a obtenção de modelos empíricos (basicamente um ajuste matemático). Observa-se, porém, o surgimento de uma nova tendência, envolvendo a aplicação de um ferramental matemático, baseado no uso de equações diferenciais de ordem fracionária, que podem ser usadas tanto para

obtenção de modelos fundamentais quanto empíricos e cujo poder de generalização de modelos é um considerável atrativo.

2 – OBJETIVOS E ESTRUTURA

Este trabalho apresenta uma proposta alternativa para a modelagem de sistemas aplicados à engenharia química. Baseando-se no ferramental matemático fundamentado em equações diferenciais de ordem fracionária que generalizam as equações clássicas de ordem inteira. A aplicação desta nova abordagem ao desenvolvimento de modelos permite uma maior flexibilidade e generalização paramétrica sem alterar a estrutura das equações. Este objetivo básico foi desdobrado nas seguintes etapas:

- estudo de técnicas numéricas e analíticas para a solução de equações diferenciais fracionárias;
- estudo de técnicas de estimação de parâmetros;
- modelagem de processos de mistura de sólidos, com aplicação ao projeto de fermentadores;
- modelagem de sistemas reacionais com dispersão axial para aplicação em reatores com fluxo oscilatório

Quanto à apresentação, este trabalho está dividido em dez capítulos, contando com esta introdução. O Capítulo II é composto de uma revisão bibliográfica sobre equações diferenciais de ordem fracionária, contendo suas aplicações e técnicas de solução. Além disso, é feita uma revisão sobre modelagem de processos e ressaltadas as contribuições do trabalho. No Capítulo III são descritas as metodologias empregadas durante a execução das atividades, focando o estudo de técnicas numéricas e analíticas para a solução de equações diferenciais fracionárias, estimação e avaliação de parâmetros. Em seguida no Capítulo IV são apresentados os resultados obtidos relacionados à solução de equações diferenciais de ordem fracionária, enquanto que no Capítulo V são reportados resultados referentes à modelagem de processos de mistura de sólidos. Na sequência, no Capítulo VI são relatados os resultados obtidos relacionados à modelagem de sistemas reacionais com dispersão axial.

Finalmente, no Capítulo VII, são citadas as conclusões finais e sugestões para futuros trabalhos e por último, no Capítulo VIII são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

Este trabalho foi desenvolvido no LESF – Laboratório de Engenharia de Sistemas Fracionários – do PPGEQ/UFPR – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná. Além disso, este trabalho está vinculado à linha de pesquisa de modelagem, simulação, otimização e controle de processos químicos do PPGEQ.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica equações diferenciais de ordem fracionária, contendo suas aplicações. Além disso, é feita uma revisão sobre identificação e modelagem de processos fracionários. Por fim, é apresentada uma análise da revisão bibliográfica, ressaltando as contribuições deste trabalho.

2 – EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA

2.1 – BREVE HISTÓRICO

A teoria das derivadas de ordem não-inteira remonta à Leibnitz em 1695 quando, em uma nota enviada a L'Hospital, discutiu o significado da derivada de ordem meia ($1/2$). Essa nota levou ao surgimento da teoria das derivadas e integrais de ordem arbitrária, que durante três séculos foi tratada como um campo matemático puramente teórico (HILFER, 2000). No final do século XIX esta teoria tomou forma devido aos trabalhos de Liouville, Grünwald, Letnikov e Riemann. Durante o século XX, especialmente a partir da década de 60, apesar de surgirem novas teorias, o foco principal das pesquisas foi a aplicação do ferramental existente às ciências experimentais, visando à descrição matemática de sistemas poliméricos, eletroquímicos, biológicos, bem como a descrição de fenômenos de transporte e o desenvolvimento de técnicas de controle de processos (PODLUBNY, 1999a).

As Equações Diferenciais Fracionárias são um excelente instrumento para a descrição de propriedades de memória e hereditariedade de vários materiais e processos e tal estudo foi desempenhado por DENG (2007), entre outros. Esta é a principal vantagem das derivadas de ordem não-inteira em comparação com as derivadas de ordem inteira, onde tais efeitos são de fato negligenciados. Em seus estudos, DENG (2007) prova que um operador diferencial de ordem inteira é

somente um operador local, enquanto um operador fracionário é um operador não-local. A propriedade da não-localidade de um operador consiste do fato de que o próximo estado de um sistema não só depende de seu estado atual, mas também de todos os estados anteriores a partir do estado inicial (DENG, 2007).

2.2 – DEFINIÇÃO E REPRESENTAÇÃO

A representação de uma derivada inteira de ordem n , sendo $n \in \mathbb{Z}$, é:

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f(x)}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^n} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{n}{r} \cdot f(x - r \cdot h),$$

onde: $\binom{n}{r} = \frac{n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot (n-r+1)}{r!}$ (II.01)

Derivadas de ordem fracionária constituem uma generalização da expressão acima, permitindo que a ordem da derivada, β , seja tal que $\beta \in \mathbb{R}$ (OLDHAM & SPANIER, 2006). Enquanto derivadas de ordem inteira necessitam de apenas um valor do domínio da função, aquele no qual se deseja o valor da derivada, a representação e o cálculo de derivadas de ordem fracionária necessitam de dois valores. Além do valor no qual se deseja o valor da derivada, um segundo valor representando um valor a qualquer tal que $a < x$ torna-se necessário. Assim, a corresponde a um terminal inferior, definindo o limite do domínio da função ou da derivada (POLDLUBNY, 1999a). Costuma-se representar a derivada de ordem fracionária de ordem β por:

$$f^{(\beta)}(x) = \frac{d^\beta f(x)}{dx^\beta} = {}_a D_x^\beta f(x), \quad (II.02)$$

A forma de cálculo ou de representação de ${}_a D_x^\beta f(x)$ não é única, sendo que cada uma apresenta vantagens e desvantagens, conforme será visto nos próximos capítulos. Abaixo são apresentadas as principais representações utilizadas (HILFER, 2000):

Grünwald-Letnikov

$${}_a D_x^\beta f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^\beta} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{\beta}{r} \cdot f(x - r \cdot h) \quad (II.03)$$

Riemann-Liouville

$${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \left[\int_a^x (x-\tau)^{m-\beta} \cdot f(\tau) d\tau \right], \text{ onde: } m \leq \beta \leq m+1; \beta \in \mathbb{R}; m \in \mathbb{N} \quad (II.04)$$

Caputo

$${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\beta)} \cdot \left[\int_a^x \frac{f^{(m)}(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1-m}} d\tau \right], \text{ onde: } m \leq \beta \leq m+1; \beta \in \mathbb{R}; m \in \mathbb{N} \quad (II.05)$$

Hamardad

$${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{\beta}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \int_a^x \frac{f(x)-f(\tau)}{x \cdot \left(\ln \left(\frac{x}{\tau} \right) \right)^{\beta+1}} d\tau, \quad (II.06)$$

Marchaud

$$_{-\infty} D_x^\beta f(x) = \frac{\beta}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \left[\int_{-\infty}^x \frac{f(x)-f(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1}} d\tau \right] \quad (II.07)$$

Chen

$${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \frac{d}{dx} \left[\int_a^x f(\tau) \cdot (x-\tau)^{-\beta} d\tau \right] \quad (II.08)$$

Devido à quantidade e à complexidade de representações, torna-se difícil uma interpretação física para derivadas de ordem fracionária, diferentemente de derivadas de ordem inteira (MACHADO, 2003). Segundo o autor, diversas interpretações plausíveis já foram propostas e reportadas, porém uma alternativa plausível é a explanação a partir de uma abordagem probabilística. Para ilustração, considerou-se a representação de Grünwald-Letnikov indicada a seguir, obtida a partir derivadas retrógradas, extraída de MACHADO (2003).

$$D_x^\beta f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{1}{h^\beta} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\beta, k) \cdot f(x-k \cdot h) \right], \text{ onde:} \quad (II.09)$$

$$\gamma(\beta, k) = (-1)^k \cdot \left[\frac{\Gamma(\beta+1)}{k! \cdot \Gamma(\beta-k+1)} \right]$$

Assim, observa-se que a derivada fracionária é uma soma ponderada do valor atual da função $f(x)$, obtido para $k=0$ e valores passados de $f(x)$, obtidos para $k>1$, ou seja, $f(x-h)$; $f(x-2 \cdot h)$; ... ; $f(x-n \cdot h)$; Considerando $0 < \beta < 1$, o fator

de ponderação de $f(x)$ é sempre igual a 1, e para os demais valores, quanto mais próximos do valor presente, $f(x)$, mais próximo de 1 é o fator de ponderação, como pode ser visto nos pontos indicados na FIGURA II, que ilustra de forma gráfica o cálculo da derivada fracionária.

Assim, a derivada de ordem fracionária corresponde à inclinação θ do triângulo indicado, sendo um dos vértices o valor presente de $f(x)$ e o outro dado por $E(x)$, situado em $x = h^\beta$, que representa uma média dos valores de $f(x)$ ponderados, ou seja, o produto $f(x-n \cdot h) \cdot \gamma(\beta, n)$. A base é sempre paralela ao eixo X. Desta forma, quando $\beta = 1$, todos os valores de γ são iguais a zero, e o valor imediatamente antes da informação presente tem valor 1, assim, resulta a clássica fórmula da tangente. Quando $\beta = 0$, todos os valores de γ são iguais a zero, apenas o valor presente é igual a 1, resultando no próprio valor da função. Assim, à medida que $h \rightarrow 0$, tem-se que $\theta \rightarrow D_x^\beta f(x)$.

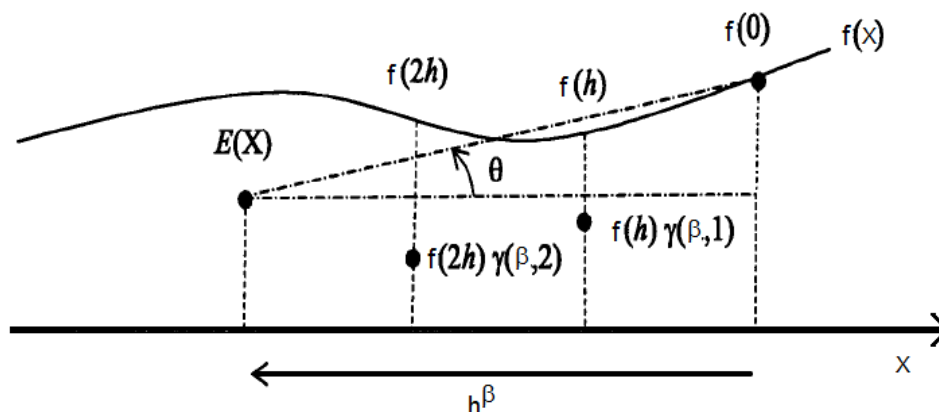


FIGURA II.1 - INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DA DERIVADA DE ORDEM FRACIONÁRIA
FONTE: MACHADO (2003)

3.3 – APLICAÇÕES

O uso de equações diferenciais de ordem fracionária em ciências aplicadas e experimentais teve seu início a partir dos anos 60. O espectro de aplicações tornou-se imenso, a partir do enorme grau de generalização obtido pela flexibilização da ordem da derivada. A seguir, alguns exemplos de aplicações reportadas na literatura.

Uma das principais aplicações de equações diferenciais fracionárias está relacionada à modelagem de processos de difusão (CRANK, 1980) em meios heterogêneos e anisotrópicos (LENZI *et al.*, 2006). São reportadas aplicações relacionadas à modelagem de processos eletroquímicos (OLDHAM, 1976), descrição do comportamento de fluídos visco-elásticos (BAGLEY & TORVIK, 1986), circuitos elétricos (PIVKA & SPANY, 1993), sistemas particulados (KHAN & MORRIS, 2005) e sistemas biológicos (MACHERAS & ILIADIS, 2006). Uma das mais recentes tendências de aplicação de equações diferenciais é a engenharia de processamento e a engenharia de sistemas, focando a identificação e o controle fracionário de processos (ISFER *et al.*, 2010).

3 – MODELAGEM FRACIONÁRIA DE PROCESSOS

A modelagem matemática de processos consiste na obtenção de algum tipo de expressão que seja capaz de descrever, mesmo que de forma aproximada, o seu comportamento dinâmico ou estacionário. Modelos matemáticos podem ser obtidos a partir de duas abordagens básicas ao problema. A primeira abordagem consiste na formulação de balanços de massa, energia e quantidade de movimento, levando à derivação de modelos fundamentais ou baseados nos princípios fundamentais. Outra abordagem consiste no ajuste matemático de dados experimentais com o auxílio de alguma equação, sem preocupação com o caráter teórico, levando à obtenção de modelos denominados empíricos (ARIS, 1993).

A principal vantagem dos modelos fundamentais é, devido ao embasamento teórico, a sua capacidade de extrapolação de resultados. No trabalho com modelos empíricos, tarefas de extrapolação tornam-se muito arriscadas, muitas vezes levando a resultados incoerentes. Desta forma, modelos empíricos são indicados para tarefas de interpolação apenas (AGUIRRE, 2007).

Modelos fundamentais são mais completos. No entanto, sua complexidade (quantidade de equações, variáveis, parâmetros e fenômenos descritos) muitas vezes torna-os impeditivos para o uso em aplicações de controle e otimização em tempo real. Além disso, algumas dificuldades inerentes acabam surgindo durante

a modelagem fundamental, como por exemplo, a escolha da equação de estado termodinâmica, a escolha da expressão para a taxa de reação, o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa, além de outros termos envolvidos (LEVENSPIEL, 2002).

Modelos empíricos, por sua vez, são desenvolvidos para utilização em aplicações em tempo real, bem como cenários nos quais a disponibilidade de um modelo simplificado torna-se um pré-requisito fundamental. Apesar de não terem relação alguma com os fenômenos que ocorrem no sistema modelado, sendo resultado de um ajuste matemático e estimação de parâmetros, modelos empíricos tornam-se atrativos pela rapidez e facilidade com que podem ser obtidos (PEARSON, 2006).

Uma abordagem muito atraente para a modelagem matemática empírica de processos é o uso de técnicas de identificação de processos. A identificação de processos corresponde a uma modelagem empírica, na qual são introduzidos distúrbios de intensidade e magnitude conhecidos ao sistema, sendo observado o comportamento da resposta do sistema às perturbações. Uma das vantagens refere-se à rapidez na obtenção do modelo, além da simplicidade dos modelos obtidos (NELLES, 2001). Dentre as técnicas de identificação existem as técnicas clássicas, baseadas na introdução de distúrbio tipo degrau ou rampa e o conseqüente ajuste dos dados de resposta a partir de um modelo de primeira ordem, ou segunda ordem (SEBORG *et al.*, 2003). Técnicas mais complexas utilizam seqüências de degraus aleatórios de distúrbios (SEBORG & HENSON, 1996).

Uma alternativa aos processos descritos acima e uma das propostas deste trabalho corresponde ao uso de técnicas de identificação fracionária. Estas técnicas freqüentemente têm o mesmo fundamento teórico ou a mesma metodologia das técnicas de identificação clássicas, mas são baseadas no uso de equações diferenciais fracionárias, aumentando o poder de ajuste de dados experimentais, sem alterar a complexidade da formulação matemática ou a quantidade de parâmetros envolvidos.

Uma revisão da literatura indica que a identificação fracionária ainda não é uma técnica amplamente explorada, tendo em vista a pouca quantidade de trabalhos reportados. A seguir, são descritos alguns trabalhos envolvendo identificação fracionária de processos.

PODLUBNY (1999b) apresenta a identificação de processos a partir da aplicação de perturbações do tipo degrau, e compara o ajuste de dados entre modelos baseados em equações diferenciais fracionárias (modelos fracionários) e modelos baseados em equações diferenciais de ordem inteira (modelos inteiros). Verifica-se que para um mesmo conjunto de parâmetros, modelos fracionários resultaram em melhor ajuste de dados experimentais. No entanto, o autor não informa como foi feita a estimação dos parâmetros, apenas o critério dado pela minimização das distâncias quadráticas entre os pontos experimentais e pontos teóricos fornecidos pelo modelo.

POINOT & TRIGEASSOU (2004) reportam uma abordagem alternativa que fornece bons modelos, mas cuja implementação representa uma tarefa complexa. Isso porque o desenvolvimento do modelo divide-se em três níveis: a estimação de um ganho estático, de uma constante de tempo e da ordem da derivada. O critério de estimação também é dado pela minimização das distâncias quadráticas entre os pontos experimentais, mas utilizando técnicas de otimização não-linear, sendo a técnica validada com pontos experimentais. Outra abordagem é fornecida por (HARTLEY & LORENZO, 2003), utilizando distribuições e o domínio de frequências, diferentemente dos trabalhos anteriormente descritos que reportaram a identificação conduzida no domínio do tempo. Neste trabalho, os autores descrevem a função de transferência como uma integral que surge a partir da soma dos termos fracionários que compõem a expressão. Este somatório é generalizado para uma integral que reflete uma distribuição estatística, e nesta representação integral, o problema é reescrito de tal forma a ser estudado no domínio de fases. Desta forma, os autores, reportam a identificação adequada de processos fracionários, a partir de métodos de programação não linear.

A partir da técnica da técnica de Podlubny, CÂMARA *et al.* (2008) estudaram a identificação fracionária de processo térmico de aquecimento de uma esfera de polietileno, sendo utilizados algoritmos genéticos para a estimação de parâmetros, resultando em um melhor ajuste de dados experimentais pelo modelo fracionário quando comparado com o modelo inteiro com mesma quantidade de parâmetros.

Finalmente, ISFER *et al.* (2010) estudaram a identificação fracionária de dados experimentais referentes a um processo fermentativo. Os autores consideraram três abordagens distintas para a estimação dos parâmetros: i) obter a derivada da função objetivo em relação a cada um dos parâmetros e resolver o sistema de equações algébricas não-lineares a partir de algum método numérico conhecido; ii) considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas determinísticas; iii) considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas heurísticas. A conclusão dos autores foi que a segunda abordagem levou a melhores resultados, sendo que a dificuldade de fornecer condições iniciais foi suprida pelo uso da terceira abordagem.

3 – SOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA

A solução de equações diferenciais de ordem fracionária pode ser obtida sob a forma numérica ou analítica, independente de seu caráter linear ou não-linear (DELBOSCO & RODINO, 1996). Conforme indicam YU & GAO (2005), para que uma equação diferencial fracionária tenha solução e seja única, a condição de Osgood e/ou a condição de Lipschitz devem ser satisfeitas (MYDLARCZYK & OKRASIŃSKI, 2000).

3.1 – SOLUÇÃO NUMÉRICA

Conforme indicam DIETHELM *et al.* (2006) a escolha do método numérico para a solução de equações diferenciais de ordem fracionária não é uma tarefa simples. Além da estrutura do método e do passo de integração que são problemas tipos de métodos numéricos, há outra dificuldade a ser considerada que é o efeito de memória. Por este efeito, denomina-se, a quantidade de valores já calculados a ser utilizada (em equações diferenciais de ordem 1, apenas o

valor anterior é necessário), tendo em vista que este fator é crucial para a relação entre exatidão da resposta e esforço computacional.

Os métodos para a solução numérica de equações diferenciais de ordem fracionária (EDF) do tipo ordinária (possuem apenas uma variável independente) podem ser baseados na expansão da derivada fracionária em diferenças finitas, como apresentado por PODLUBNY (1999b). Além disso, o próprio autor (PODLUBNY, 2000) apresenta uma técnica inovadora para a solução de EDFs baseadas no uso de álgebra matricial.

Por outro lado, considerando as abordagens clássicas utilizadas para equações diferenciais de ordem inteira, diversos autores reportam adaptações para o cálculo da solução de EDF. DIETHELM *et al.* (2002) reportam o uso de um método de predição correção. GALEONE & GARRAPPA (2006) reportam um método de múltiplos passos para a solução de EDFs, o que são de extrema importância pois conforme há a convergência da solução, o passo de integração pode ser aumentado, reduzindo o esforço computacional. GALUCIO *et al.* (2006) reportam uma adaptação do método de GEAR (GEAR, 1971). Finalmente, DIETHELM *et al.* (2004) apresentam uma generalização do método de Adams–Bashforth–Moulton para equações diferenciais de ordem fracionária.

Para a EDFs com múltiplos termos cada qual com uma derivada fracionária ou derivadas de ordem fracionária elevada, tanto MOMANI & AL-KHALED (2005) quanto EDWARDS *et al.* (2002) propõem a redução da equação original a um sistema de equações diferenciais fracionárias, facilitando a obtenção da solução.

Por outro lado, os métodos para a solução numérica de equações diferenciais de ordem fracionária do tipo parcial (possuem apenas mais de uma variável independente) dependem basicamente da geometria do sistema, da linearidade ou não da equação diferencial e, principalmente, do tipo de condições de contorno. Em relação às condições de contorno, além da estrutura da condição, ou seja, se tem ou não derivadas, é de extrema importância saber se o meio é infinito $(-\infty; \infty)$, semi-infinito $[0, \infty)$ ou confinado $[a, b]$.

PODLUBNY *et al.* (2009) propões uma abordagem inovadora, baseada na aplicação de matrizes para a solução de equações diferenciais parciais fracionárias, sendo a ordem fracionária tanto na variável temporal quanto na variável espacial. No entanto, o método é aplicado à equações lineares e condições de contorno referentes a uma região confinada.

Considerando a abordagem tradicional baseada em diferenças finitas, SOUSA (2009) reporta um método para equações lineares, com condições de contorno de referentes a meio infinito e derivada fracionária na variável espacial. Por outro lado, YANG *et al.* (2010) reportam um método baseado em diferenças finitas para o a solução de equações diferenciais lineares, com derivada fracionária também na variável espacial, mas com condições de contorno referentes à uma região confinada. MEERSCHAERT & TADJERAN (2004) reportam um método para utilização em problemas de contorno referentes à uma região confinada, mas com geometria cilíndrica e a derivada fracionária na variável espacial. MEERSCHAERT *et al.* (2006) reportam a ampliação de seu método de solução para equações diferenciais fracionárias que possuem duas variáveis espaciais, com derivadas fracionárias em ambas, mas considerando geometria plana e em problemas de contorno referentes à uma região confinada. DAFTARDAR-GEJJI & BHALEKAR (2008) reportam um método para a solução de problemas de contorno considerando geometria plana e contorno referentes à uma região confinada, mas com derivadas fracionárias na variável temporal.

Finalmente, ZANG (2009) reporta resultados para a aplicação do método de diferenças finitas para a solução de equações com derivadas fracionárias simultaneamente na variável temporal e espacial, mas com aplicações à regiões confinadas. Além disso, merecem destaque os resultados reportados por TADJERAN *et al.* (2006) por utilizarem derivadas fracionárias com aproximação em ordem superior, melhorando a exatidão da solução, mesmo que às custas de um maior esforço computacional.

3.2 – SOLUÇÃO ANALÍTICA

Conforme indica PODLUBNY (1999a) a escolha do método analítico para a solução de equações diferenciais de ordem fracionária depende de diversos fatores, dentre os quais merecem destaque:

- a estrutura da equação, se ordinária (uma variável independente) ou parcial (duas ou mais variáveis independentes);
- linearidade ou não-linearidade das equações;
- no caso de problemas de valor de contorno, além da estrutura da condição de contorno, isto é, com ou sem derivadas, é de extrema importância saber se o meio é infinito $(-\infty; \infty)$, semi-infinito $[0, \infty)$ ou confinado $[a, b]$.

A solução de equações diferenciais de ordem fracionárias ordinárias pode ser obtida analiticamente por técnicas de transformadas integrais, como por exemplo, Transformada de Laplace (PODLUBNY, 1999a), Transformadas de Fourier (WEST *et al.*, 2002), Transformada de Mellin (HILFER, 2000) e Funções de Green (WEST *et al.*, 2002).

Para a solução de equações diferenciais fracionárias tipo parciais, a função H de Fox (MAINARDI *et al.*, 2005) apresenta um papel crucial para a apresentação da solução. Considerando a solução de EDFs tipo parciais, LENZI *et al.* (2009a) apresentam a solução para equações com condições de contorno em geometria radial, usando condições de contorno referentes a uma região confinada. Para equações não-lineares, considerando termos além das derivadas de ordem fracionária, que podem representar, por exemplo, uma reação química, a solução é dada por LENZI *et al.* (2009b). Os métodos utilizados correspondem ao uso de Transformadas de Laplace e Fourier ou, ainda, o método clássico de Separação de Variáveis com aplicação do problema de Sturm-Liouville (RICE & DO, 1995).

3 – MODELAGEM DA MISTURA DE SÓLIDOS USANDO EDFs

Materiais granulares e particulados são constantemente encontrados em processos industriais que vão desde à indústria polimérica (LENZI *et al.*, 2003) à biotecnologia (MARSH *et al.*, 2000). No entanto, a principal dificuldade é a caracterização do grau de mistura destes materiais como reportam FAN *et al.*, (1990). A consequência de uma mistura imperfeita pode-se refletir, por exemplo, em produtos com problemas de desempenho, como no caso dos manufaturados poliméricos. Por outro lado, em se tratando de sistemas reacionais, mistura perfeita destes materiais leva à melhores rendimentos dos processos, tendo em vista o melhor contato entre reagentes e produtos.

Devido ao problema decorrente da falta de instrumentação adequada, surge a alternativa do uso de modelos matemáticos para a predição do comportamento da mistura. A modelagem matemática é baseada no comportamento do processo de mistura como sendo similar ao um processo difusivo ou advectivo-difusivo (FAN *et al.*, 1990). Desta forma, experimentos são conduzidos para estimação de um “coeficiente de difusividade” que, em muitos casos, é considerado como sendo uma função de algumas das variáveis do processo para a correção de não-idealidades devido à natureza particulada do material em estudo. Tendo isso em mente, a literatura apresenta alguns trabalhos referentes à modelagem de mistura considerando o uso de equações diferenciais de ordem fracionária, como reportado por KHAN & MORRIS (2005), SANTOMASO *et al.* (2004), SANTOMASO *et al.* (2004). Estes autores reportam que a mistura de sólidos em cilindros longos ocorre principalmente devido à difusão axial do material, sendo que a difusão radial pode contribuir de forma menos decisiva no processo de mistura. Além disso, em função da natureza particulada do material, a difusão comum apresenta desvios que são corrigidos pelo emprego de derivadas de ordem fracionária para corrigir problemas de anomalia no processo difusivo. Caso os cilindros rotativos estejam inclinados em relação ao eixo horizontal, a contribuição advectiva passa a influenciar o processo de mistura tendo em vista o escoamento do material granular por ação da gravidade (FAN *et al.*, 1990).

4 – MODELAGEM DE SISTEMAS REACIONAIS USANDO EDFs

A modelagem de sistemas reacionais pode ser conduzida utilizando métodos clássicos principalmente para sistemas considerados contínuos FOGLER (1999) e ZHENG & MACKLEY (2008) para sistemas heterogêneos ou particulados, a modelagem se dá a partir da correção de parâmetros, como por exemplo, difusividade, por meio de variáveis do processo.

A aplicação de equações diferenciais de ordem fracionária pode ser para a obtenção de modelos dinâmicos a partir de técnicas de identificação de processos. Além disso, as principais aplicações estão associadas à modelagem de sistemas reacionais heterogêneos, principalmente os que envolvem sistemas sólido-fluído. A principal abordagem é a descrição da estrutura porosa por meio de fractais e a utilização da dimensão do fractal como ordem fracionária para a derivada da variável temporal da equação diferencial parcial que descreve o processo difusão-reação (SHEINTUCH & BRANDON, 1989). Por outro lado, BEN-AVRAHAM & HAVLIN (2000) e SAHIMI *et al.* (1990) reportam a importância da caracterização adequada da estrutura fractal para descrição do processo difusivo-reacional.

5 – ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da revisão bibliográfica, verifica-se que há algumas lacunas existentes na literatura que serão abordadas como tópicos deste trabalho, ressaltando as contribuições. Em relação à solução de equações diferenciais fracionárias, apesar da gama de métodos existentes, não foram reportados estudos envolvendo a solução numérica de equações para a geometria esférica, a qual é bastante presente nos sistemas de engenharia química. Em relação à modelagem de sistemas por meio de equações diferenciais de ordem fracionária, são verificadas lacunas referentes à modelagem da mistura de sólidos aplicadas diretamente ao projeto de bioreatores, como também na modelagem de sistemas reacionais com a presença de dispersão axial.

III - METODOLOGIA

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será discutida a metodologia utilizada para realização deste trabalho. Serão abordados os métodos matemáticos, numérico e analítico, usados para a solução das equações diferenciais de ordem fracionária. Além disso, será apresentada metodologia usada para a estimação dos parâmetros, bem como os dados experimentais obtidos da literatura.

2 – MÉTODO NUMÉRICO

O método numérico utilizado para a solução das equações diferenciais de ordem fracionária será resolvida pelo método de abordagem matricial reportado por PODLUBNY (2000) para equações tipo ordinárias e PODLUBNY *et al.* (2009) para equações tipo parciais. Para equações tipo ordinárias, genericamente representadas pela Eq. (III.1), a solução pode ser obtida pela Eq. (III.2).

$$\sum_{k=1}^m p_k(t) \cdot D^{\alpha_k}(y(t)) = f(t) \quad (III.1)$$

Onde $0 < \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_m$ e $n - 1 < \alpha_m < n$
sendo que o operador D^{α_k} representa a derivada de ordem α_k

$$\sum_{k=1}^m P_N^{(k)} \cdot B_N^{(\alpha_k)} \cdot Y_N = F_N \quad (III.2)$$

Onde $N = (\text{tempo final})/h$, onde h é a discretização

É necessário calcular o vetor F_N correspondente à não-homogeneidade da equação diferencial em cada intervalo, ou seja,

$$F_N = (f(t_0), f(t_1), \dots, f(t_N))^T \quad (III.3)$$

Além disso, deve-se calcular a matriz $P_N^{(k)}$ correspondente aos coeficientes da equação diferencial para cada intervalo, ou seja,

$$P_N^{(k)} = \begin{bmatrix} p_k(t_0) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & p_k(t_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & p_k(t_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & p_k(t_N) \end{bmatrix} \quad (III.4)$$

Finalmente, deve ser calculada a matriz $B_N^{(\alpha_k)}$ correspondente aos valores referentes à discretização fracionária

$$B_N^{(\alpha_k)} = \left(\frac{1}{h^{(\alpha_k)}} \right) \cdot \begin{bmatrix} \omega_0^{(\alpha_k)} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \omega_1^{(\alpha_k)} & \omega_0^{(\alpha_k)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \omega_2^{(\alpha_k)} & \omega_1^{(\alpha_k)} & \omega_0^{(\alpha_k)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \omega_0^{(\alpha_k)} & \vdots & \vdots \\ \omega_{N-1}^{(\alpha_k)} & \omega_{N-2}^{(\alpha_k)} & \omega_{N-3}^{(\alpha_k)} & \dots & \omega_1^{(\alpha_k)} & \omega_0^{(\alpha_k)} & 0 \\ \omega_N^{(\alpha_k)} & \omega_{N-1}^{(\alpha_k)} & \omega_{N-2}^{(\alpha_k)} & \dots & \omega_2^{(\alpha_k)} & \omega_1^{(\alpha_k)} & \omega_0^{(\alpha_k)} \end{bmatrix} \quad (III.5)$$

Onde $\omega_j^{(\alpha_k)} = (-1)^j \cdot \binom{\alpha_k}{j}$, $j = 0, 1, \dots, N$

Assim, a solução da equação diferencial fracionária pode ser obtida calculando-se o vetor Y_N , dado pela expressão a seguir, o qual possui o valor da variável dependente em cada intervalo. Assim, observa-se que a escolha de N e h são fatores cruciais para o sucesso do método numérico.

$$Y_N = (y(t_0), y(t_1), \dots, y(t_N))^T \quad (III.6)$$

Para equações tipo parciais, dadas pela Eq. (III.7), sujeitas à condição inicial e condições de contorno indicadas a solução é dada pela Eq. (III.8).

$$\frac{\partial^\alpha u(t, x)}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{\partial^\beta u(t, x)}{\partial x^\beta} - f(t, x) \quad (III.7)$$

Condição Inicial: $u(t=0, x) = 0$

Condição de Contorno 1: $u(t, x=0) = 0$

Condição de Contorno 2: $u(t, x=L) = 0$

$$\left[B_n^{(\alpha)} \otimes E_m - D \cdot (E_n \otimes R_m^{(\beta)}) \right] \cdot u_{nm} = f_{nm} \quad (\text{III.8})$$

Onde o operador \otimes é o produto matricial de Kronecker (GRAHAM, 1981), n refere-se à quantidade de intervalos na qual a variável tempo (t) foi discretizada e m refere-se à quantidade de intervalos na qual a variável espaço (x) foi discretizada.

As matrizes E_m e E_n são matrizes identidade de ordem $m \times m$ e ordem $n \times n$, respectivamente. A matriz $B_n^{(\alpha)}$ refere-se aos coeficientes discretização fracionária da variável temporal, sendo dada por:

$$B_n^{(\alpha)} = \left(\frac{1}{h^\alpha} \right) \cdot \begin{bmatrix} \omega_0^{(\alpha)} & \omega_1^{(\alpha)} & \omega_2^{(\alpha)} & \cdots & \omega_{n-2}^{(\alpha)} & \omega_{n-1}^{(\alpha)} & \omega_n^{(\alpha)} \\ 0 & \omega_0^{(\alpha)} & \omega_1^{(\alpha)} & \omega_2^{(\alpha)} & \cdots & \omega_{n-2}^{(\alpha)} & \omega_{n-1}^{(\alpha)} \\ \vdots & 0 & \omega_0^{(\alpha)} & \omega_1^{(\alpha)} & \cdots & \omega_{n-3}^{(\alpha)} & \omega_{n-2}^{(\alpha)} \\ 0 & \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \vdots & \omega_{n-3}^{(\alpha)} \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & \omega_0^{(\alpha)} & \omega_1^{(\alpha)} & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 & \omega_0^{(\alpha)} & \omega_1^{(\alpha)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \omega_0^{(\alpha)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Onde $\omega_j^{(\alpha)} = (-1)^j \cdot \binom{\alpha}{j}$, $j = 0, 1, \dots, N$

Por sua vez, a matriz $R_n^{(\alpha)}$ refere-se aos coeficientes discretização fracionária da variável espacial, sendo dada por:

$$R_m^{(\beta)} = \left(\frac{1}{h^\beta} \right) \cdot \begin{bmatrix} \omega_0^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \omega_2^{(\beta)} & \cdots & \omega_{m-2}^{(\beta)} & \omega_{m-1}^{(\beta)} & \omega_m^{(\beta)} \\ \omega_1^{(\beta)} & \omega_0^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \omega_2^{(\beta)} & \cdots & \omega_{m-2}^{(\beta)} & \omega_{m-1}^{(\beta)} \\ \omega_2^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \omega_0^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \cdots & \omega_{m-3}^{(\beta)} & \omega_{m-2}^{(\beta)} \\ \vdots & \omega_2^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \ddots & \ddots & \vdots & \omega_{m-3}^{(\beta)} \\ \omega_{m-2}^{(\beta)} & \vdots & \omega_2^{(\beta)} & \ddots & \omega_0^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \vdots \\ \omega_{m-1}^{(\beta)} & \omega_{m-2}^{(\beta)} & \vdots & \vdots & \omega_1^{(\beta)} & \omega_0^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} \\ \omega_m^{(\beta)} & \omega_{m-1}^{(\beta)} & \omega_{m-2}^{(\beta)} & \cdots & \omega_2^{(\beta)} & \omega_1^{(\beta)} & \omega_0^{(\beta)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

Onde $\omega_k^{(\beta)} = \frac{(-1)^k \cdot \Gamma(\beta+1) \cdot \cos\left(\beta \cdot \frac{\pi}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\beta}{2}-k+1\right) \cdot \Gamma\left(\frac{\beta}{2}+k+1\right)}$, sendo $k=0,1,\dots,m$

A matriz f_{nm} refere-se ao valor da não-homogeneidade da equação diferencial, $f(t,x)$, avaliada em todos os pontos da malha discretizada tanto de t como de x . Finalmente, obtém-se a solução da equação, dada pela matriz $u R_n^{(\alpha)}$ refere-se aos coeficientes discretização fracionária da variável espacial, sendo dada por:

$$u_{nm} = \begin{bmatrix} u_{m,n} & u_{m-1,n} & \cdots & u_{1,n} & u_{0,n} & & & \\ & u_{m,n-1} & u_{m-1,n-1} & \cdots & u_{1,n-1} & u_{0,n-1} & & \\ & & \cdots & & & & \cdots & \\ & & & u_{m,1} & u_{m-1,1} & \cdots & u_{1,1} & u_{0,1} \\ & & & & & & & u_{m,0} & u_{m-1,0} & \cdots & u_{1,0} & u_{0,0} \end{bmatrix}^T \quad (\text{III.11})$$

3 – MÉTODO ANALÍTICO

Em relação às equações diferenciais de ordem fracionária tipo ordinária, quando lineares, será utilizada a técnica de Transformada de Laplace. Para equações tipo parcial, como serão utilizadas apenas equações lineares em regiões confinadas, será utilizado o método de separação de variáveis com o problema de Sturm-Liouville. Assim, será resolvida a seguir uma equação pelo método para ilustrar o procedimento, onde $C \equiv C(t,x)$

$$\frac{\partial^\alpha C(t,x)}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2}, \text{ onde } 0 < \alpha < 1 \quad (\text{III.12})$$

considerando a condição inicial dada por

$$C(x < w, t = 0) = C_0, \quad C(x \geq w, t = 0) = 0, \quad 0 < x < L, \quad 0 < w < L \quad (\text{III.13})$$

considerando as condições de contorno dadas por:

$$\text{a) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{b) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=L} = 0 \quad (\text{III.14})$$

A função $C(t,x)$ pode ser representada pelo produto

$$C(t, x) = M(t) \cdot N(x) \quad (\text{III.15})$$

Portanto, a Eq. (III.12) pode ser reescrita como

$$\left(\frac{1}{M(t) \cdot D}\right) \cdot \frac{d^\alpha M(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{N(x)} \cdot \frac{d^2 N(x)}{dx^2} \quad (\text{III.16})$$

Sendo que na igualdade acima, como as variáveis independentes são distintas, a mesma só é válida quando ambas as funções forem iguais a uma constante negativa para que possam ser satisfeitas as condições de contorno e a condição inicial.

$$\left(\frac{1}{M(t) \cdot D}\right) \cdot \frac{d^\alpha M(t)}{dt^\alpha} = \left(\frac{1}{N(x)}\right) \cdot \frac{d^2 N(x)}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (\text{III.17})$$

Desta forma a equação parcial é dividida em duas equações ordinárias, que são apresentadas a seguir juntamente com suas soluções:

$$\frac{d^\alpha M(t)}{dt^\alpha} + \lambda^2 \cdot D \cdot M(t) = 0 \quad \rightarrow \quad M(t) = C_1 \cdot E_{\alpha,1}(-\lambda^2 \cdot D \cdot t^\alpha) \quad (\text{III.18})$$

$$\frac{d^2 N(x)}{dx^2} + \lambda^2 \cdot N(x) = 0 \quad \rightarrow \quad N(x) = C_2 \cdot \text{sen}(\lambda \cdot x) + C_3 \cdot \text{cos}(\lambda \cdot x) \quad (\text{III.19})$$

Sendo que é usada a função de Mittag-Leffler dada por:

$$E_{\alpha,\beta}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^j}{\Gamma(\alpha \cdot j + \beta)} \quad (\text{III.20})$$

Resultando em

$$C(t, x) = [C_1 \cdot E_{\alpha,1}(-\lambda^2 \cdot D \cdot t^\alpha)] \cdot [C_2 \cdot \text{sen}(\lambda \cdot x) + C_3 \cdot \text{cos}(\lambda \cdot x)] \quad (\text{III.21})$$

Com isso, a partir das condições de contorno a) e b) dadas na Eq. (III.14), resulta que $C_2=0$ e os auto-valores λ são dados pela solução de $\text{sen}(\lambda \cdot L) = 0$, portanto, dados por $\lambda=(n \cdot \pi)/L$, com $n=1, \dots, \infty$. A partir da condição inicial, e do problema de Sturm-Liouville, resulta a expressão final para $C(t,x)$, dada por:

$$C(t, x) = C_0 \cdot \left[\frac{2 \cdot w}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[K_n \cdot \left(\cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right) \right) \cdot \left(E_{\alpha,1} \left(- \left(\frac{n \cdot \pi}{L} \right)^2 \cdot D \cdot t^{\alpha} \right) \right) \right] \right] \quad (III.22)$$

$$K_n = \frac{\int_0^w C_0 \cdot \cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right) dx}{\int_0^L \left[\cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right) \right]^2 dx} = \frac{2}{n \cdot \pi} \cdot \left(\sin \left(\frac{n \cdot \pi \cdot w}{L} \right) \right)$$

4 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A estimação de parâmetros é de fundamental importância para a identificação de processos. Os parâmetros devem ser escolhidos de forma a minimizarem a distância entre o valor observado e o valor predito pelo modelo (JOHNSON & WICHERN, 2002). Desta forma, para um modelo definido por $\mathbf{y}(t) = \mathbf{f}(t, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n)$, os valores dos parâmetros $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$ são tais que minimizam uma dada função objetivo, FOBJ, que pode ser definida pela expressão a seguir, na qual NE é o número de pares (t_p, y_p) de pontos experimentais disponíveis:

$$FOBJ = \sum_{p=1}^{NE} [(y_{\text{experimental}} - y_p) - (y_{\text{modelo}} - y_p)]^2 \quad (III.23)$$

Portanto, o problema de estimação de parâmetros enfrentado é não-linear, em relação aos parâmetros, e consiste em estimar α e D de forma a minimizarem a função objetivo dada pela Eq. (III.23).

De acordo com BARD (1974) e HIMMELBLAU (1970), a estimação pode ser conduzida considerando duas estratégias distintas:

1. obter a derivada da função objetivo em relação a cada um dos parâmetros e resolver o sistema de equações algébricas não-lineares a partir de algum método numérico conhecido (PINTO & LAGE, 2001);
2. considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas determinísticas;
3. considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas heurísticas.

A terceira abordagem foi a escolhida para a estimação de parâmetros foi considerar a estimação como um problema de otimização e utilizar técnicas heurísticas para a resolução do mesmo. A técnica utilizada foi a de algoritmos genéticos devido à facilidade de implementação e também por ser uma técnica consolidada. A principal vantagem da técnica de algoritmos genéticos, como qualquer outra técnica heurística, é a dispensa do cálculo de derivadas da função objetivo. Por outro lado, sem o gradiente para guiar a busca pela solução ótima, é necessário um elevado número de cálculos da função objetivo, o que aumenta o esforço computacional. A seguir é apresentado o algoritmo utilizado neste trabalho para a implementação da técnica heurística baseada em algoritmos genéticos que foi utilizada para a estimação de D e α .

Etapa 01 – Parâmetros e Inicialização

Passo 1: Definir a quantidade de indivíduos N (cada indivíduo é formado por D, α).

Passo 2: Definir a quantidade de gerações M .

Passo 3: Definir a probabilidade de cruzamento (PCRUZA) e a probabilidade de mutação (PMUTA).

Etapa 02 – Cálculo da Geração 1

Passo 4: Escolher a população inicial (ou seja, N pares D, α).

Passo 5: Calcular a função objetivo para cada indivíduo.

Cálculo da Geração J , ($J=2..M$)

Cálculo do Indivíduo I ($I=1..N$) da Geração J

Passo 6: Sortear 2 indivíduos da geração anterior

Passo 7: Sortear um número aleatório A entre 0 e 1.

Passo 8: Se $A \leq \text{PCRUZA}$ então fazer o cruzamento.

Passo 8.1: O indivíduo I é formado pela média aritmética de D, α dos indivíduos escolhidos no passo 6.

Passo 9: Se $A > \text{PCRUZA}$ então NÃO fazer o cruzamento.

Passo 9.1: O indivíduo I é formado por D, α do indivíduo sorteado no

Passo 6 que possui o menor valor da função objetivo.

Passo 10: Sortear um número aleatório B entre 0 e 1.

Passo 11: Se $B \leq PMUTA$ então fazer a mutação.

Passo 11.1: O indivíduo I é formado por D, α acrescidos ou decrescidos de 10% de seu valor.

Passo 11.2: Calcular a função objetivo para os parâmetros D, α do Passo 11.1.

Passo 12: Se $B > PMUTA$ então NÃO fazer a mutação.

Passo 12.1: O indivíduo I é formado por D, α acrescidos ou decrescidos de uma porcentagem de seu valor.

Passo 13: Se $B > PMUTA$ então NÃO fazer a mutação.

Passo 13.1: Se houve cruzamento, calcular o valor da função objetivo.

Passo 14: $I \leftarrow I + 1$

Passo 15: Se $I < N$, então ir para o passo 6 (*ainda não foram obtidos todos os indivíduos da geração J*).

Passo 16: Se $I > N$, então $J \leftarrow J + 1$

Passo 16.1: Se $J < M$ então ir para o passo 6 (*foram obtidos todos os indivíduos da geração J , deve-se iniciar o cálculo da geração $J+1$*).

Passo 16.2: Se $J > M \rightarrow$ FINALIZAR A ESTIMAÇÃO.

A técnica de algoritmos genéticos depende fortemente da quantidade de indivíduos existente em cada geração de população. Se houver poucos indivíduos, o algoritmo genético terá poucas possibilidades de realizar cruzamentos e somente uma pequena parte do espaço de soluções será explorada. Por outro lado, um número elevado de indivíduos exige um esforço computacional maior. Pesquisas mostram que após determinado limite, dependente principalmente da codificação e do problema, não é conveniente aumentar a população a níveis exorbitantes, pois isto não é garantia de resolução do problema mais rapidamente do que com tamanhos moderados de população (FLAKE, 1999). Finalmente, deve-se ressaltar que em todos os cálculos foi considerado que a série convergiu quando o valor absoluto do termo foi menor que 10^{-40} .

5 – DADOS EXPERIMENTAIS – MISTURA DE SÓLIDOS

Em relação à mistura de sólidos, foram usados os dados experimentais reportados MARSH *et al.* (2000). Foi utilizado um misturador rotativo com dimensões indicadas na Figura III.1, com carga de um tipo de sólido no início e outro tipo no restante do reator. Assim, com o movimento rotacional o sólido mais escuro “difunde-se” pelo outro sólido. O sólido escuro, marcador, consistiu de *Rhodamina* e a velocidade de rotação foi de 5 rpm. A Figura III.2 apresenta a concentração do marcador em cada um dos pontos de amostragem do tambor. Maiores detalhes referentes ao procedimento de caracterização podem ser obtidos em MARSH *et al.* (2000).

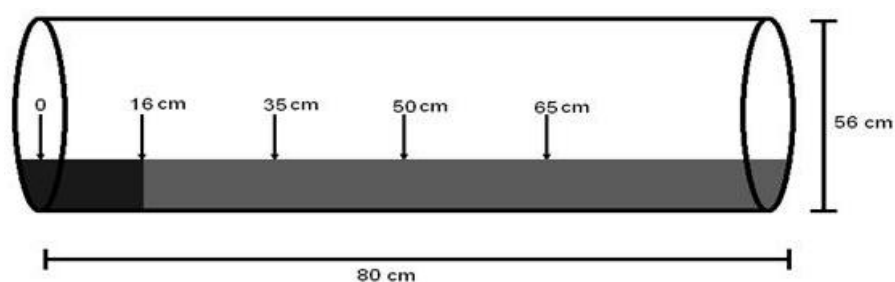


Figura III.1 – Misturador rotativo

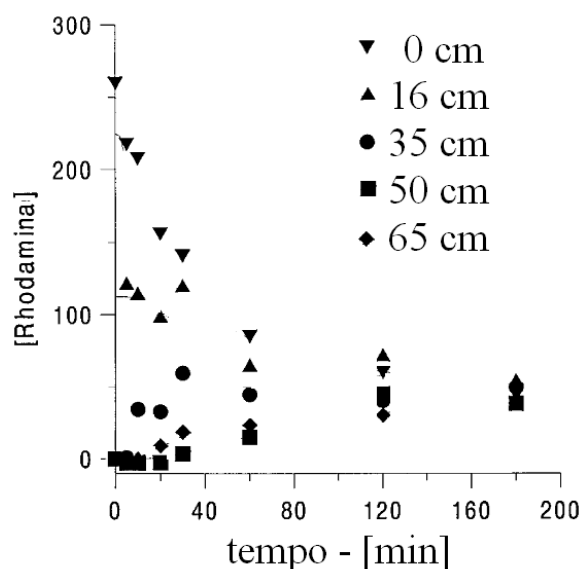


Figura III.2 – Concentração do corante em cada ponto de amostragem

6 – DADOS EXPERIMENTAIS – DISPERSÃO AXIAL EM REATORES

Para o estudo da dispersão axial, foram utilizados dados experimentais de ZHENG & MACKLEY (2008), obtidos a partir de um sistema com ilustração esquemática dada pela Figura III.3. Nesta após um comprimento a do início do reator, para que o escoamento estivesse plenamente desenvolvido, é feita a injeção de um corante, cuja concentração é medida nos pontos P_1 e P_2 , cujos resultados de concentração são apresentados na Figura III.4. Maiores detalhes referentes ao procedimento experimental podem ser obtidos em ZHENG & MACKLEY (2008).

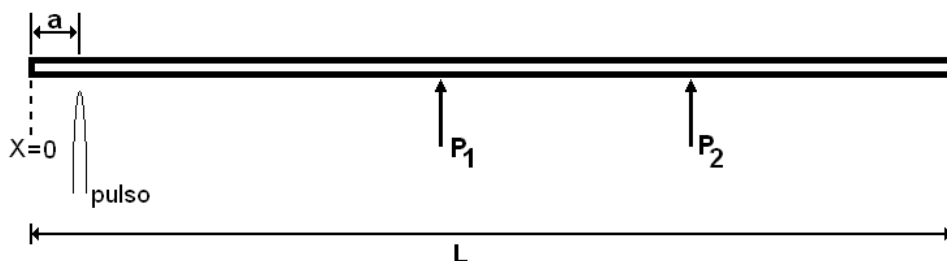


Figura III.3 – Aparato para medição da dispersão axial

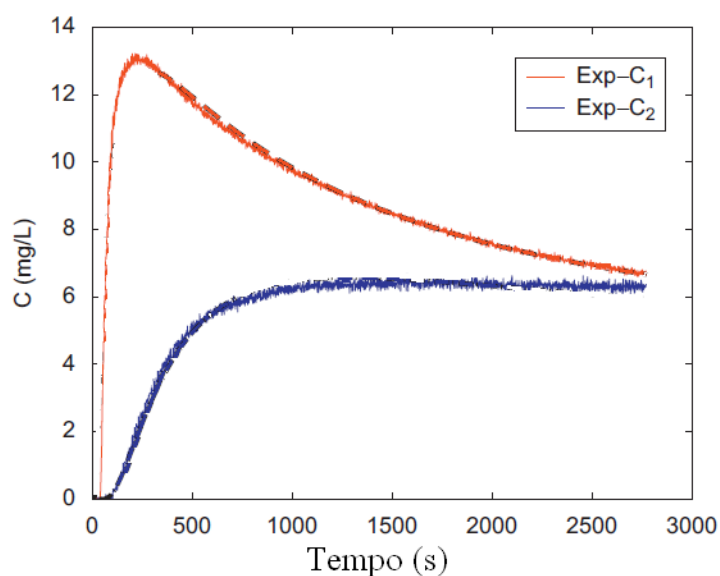


Figura III.4 – Concentração de traçador

IV. SOLUÇÃO DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIAS

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados referentes à simulação de equações diferenciais de ordem fracionária tipo ordinárias e tipo parciais. Serão apresentados resultados referentes à análise de sensibilidade dos parâmetros dos métodos numéricos descritos no Capítulo III, bem como, em alguns casos, comparação entre resultado numérico e a solução analítica e, finalmente, apresentando a aplicação dos métodos para geometria “cilíndrica” e “esférica”.

2 – EQUAÇÕES ORDINÁRIAS

Nesta classe, as equações apresentam apenas uma variável independente. As Figuras IV.1, Figura IV.2 e Figura IV.3 apresentam a solução para a seguinte equação diferencial, para diferentes expressões de $f(t)$:

$$\frac{d^{3/2}y(t)}{dt^{3/2}} + y(t) = f(t), \quad y(0) = \left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

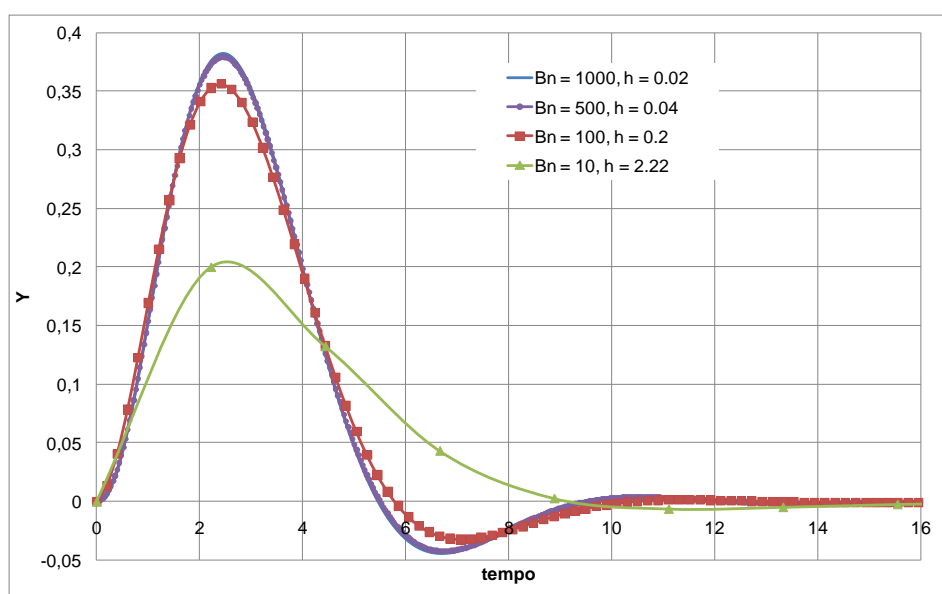


Figura IV.1 – Análise da solução numérica – $f(t) = t \cdot e^{-t}$

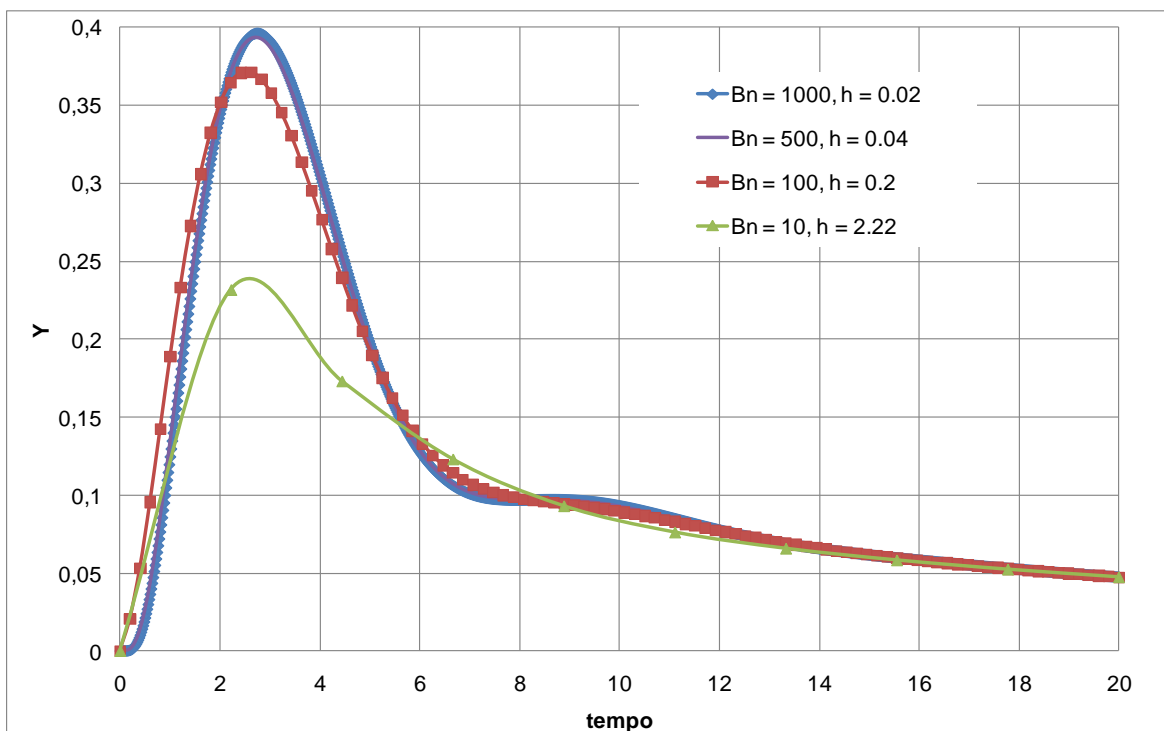


Figura IV.2 – Análise da solução numérica – $f(t) = t^{-1} \cdot e^{-1/t}$

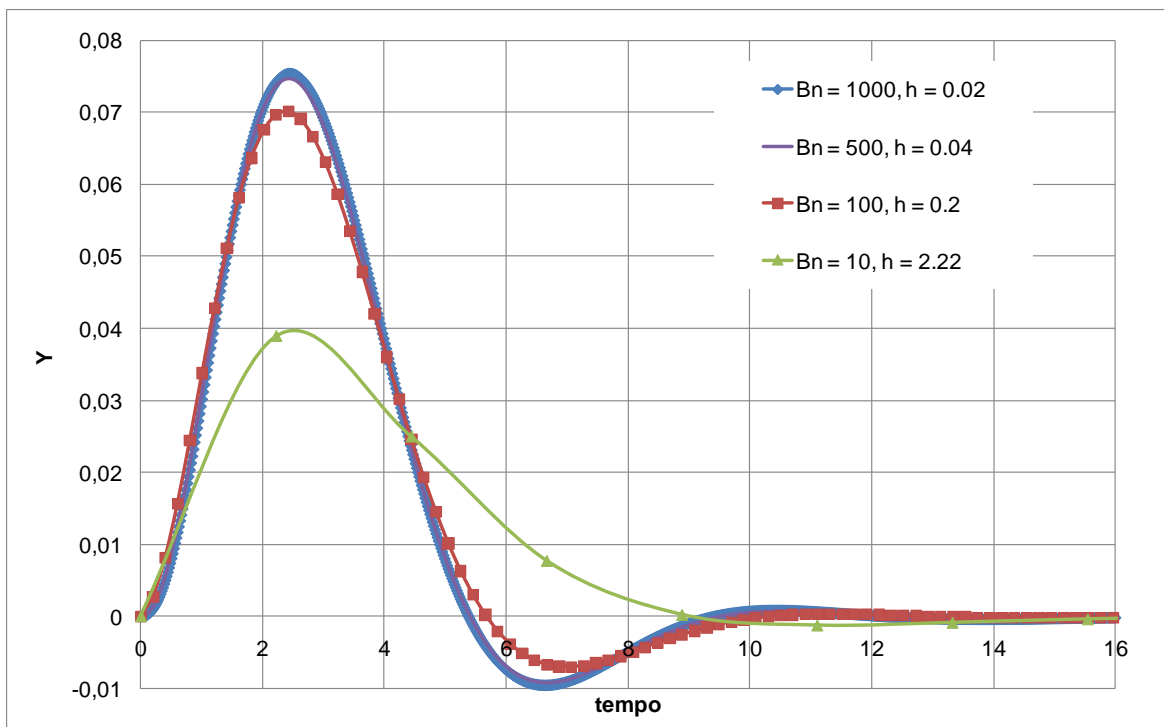


Figura IV.3 – Análise da solução numérica – $f(t) = e^{-t} \cdot \text{sem}(0.2 \cdot t)$

Em todos os casos, observa-se a solução é sensível à mudanças no valor do parâmetro h e maior o efeito de memória, dado por B_n . No entanto, observa-se que efeito de memória acima de 500 pontos não melhora a qualidade dos resultados. A mesma conclusão é obtida ao ser analisado o valor de h . Desta forma, existem valores ótimos que ponderam a qualidade dos resultados e o tempo computacional.

Por outro lado, para validação do método numérico, é necessária a comparação com a solução analítica, o que será feito a seguir. Considerando a Eq. (IV.2), a solução analítica é dada pela Eq. (IV.3). A Figura IV.4 e a Figura IV.5 apresentam a comparação entre solução numérica e analítica, considerando $\alpha=0,8$.

$$\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \cdot \int_{-1}^1 |t-\tau|^{-\alpha} \cdot y(\tau) d\tau = 1 \quad (IV.2)$$

$$y(t) = \frac{1}{\pi} \cdot \Gamma(1-\alpha) \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right) \cdot (1-t^2)^{\frac{(\alpha-1)}{2}} \quad (IV.3)$$

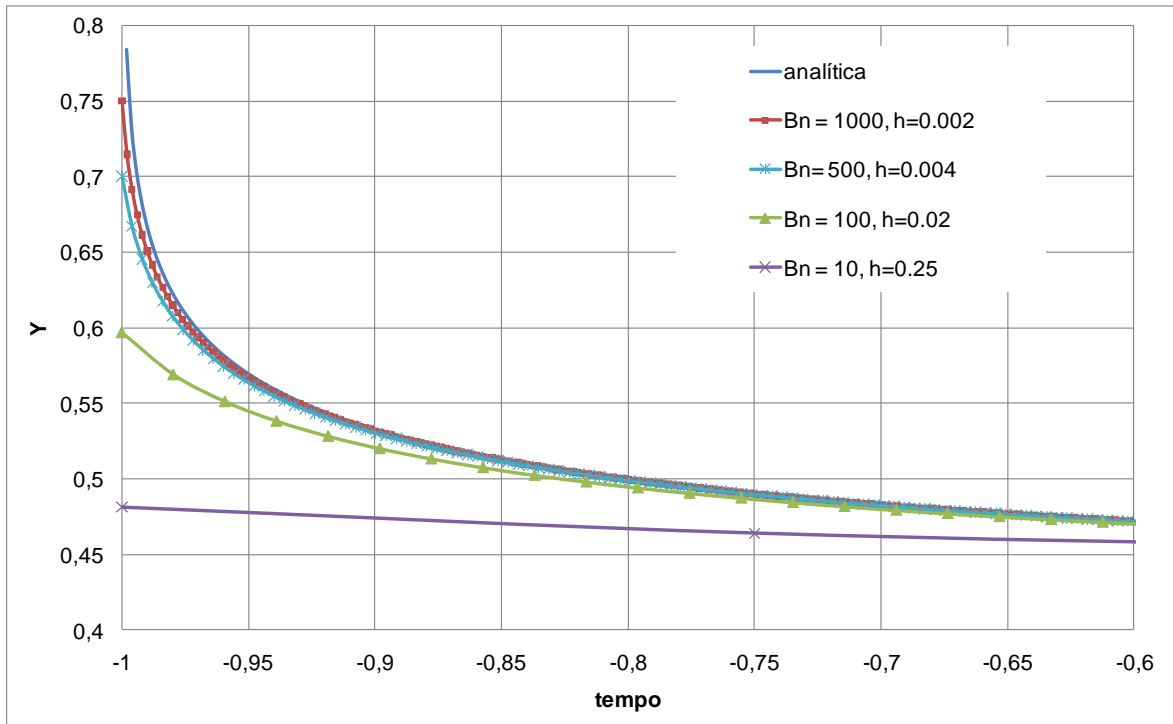


Figura IV.4 – Análise da de sensibilidade solução numérica

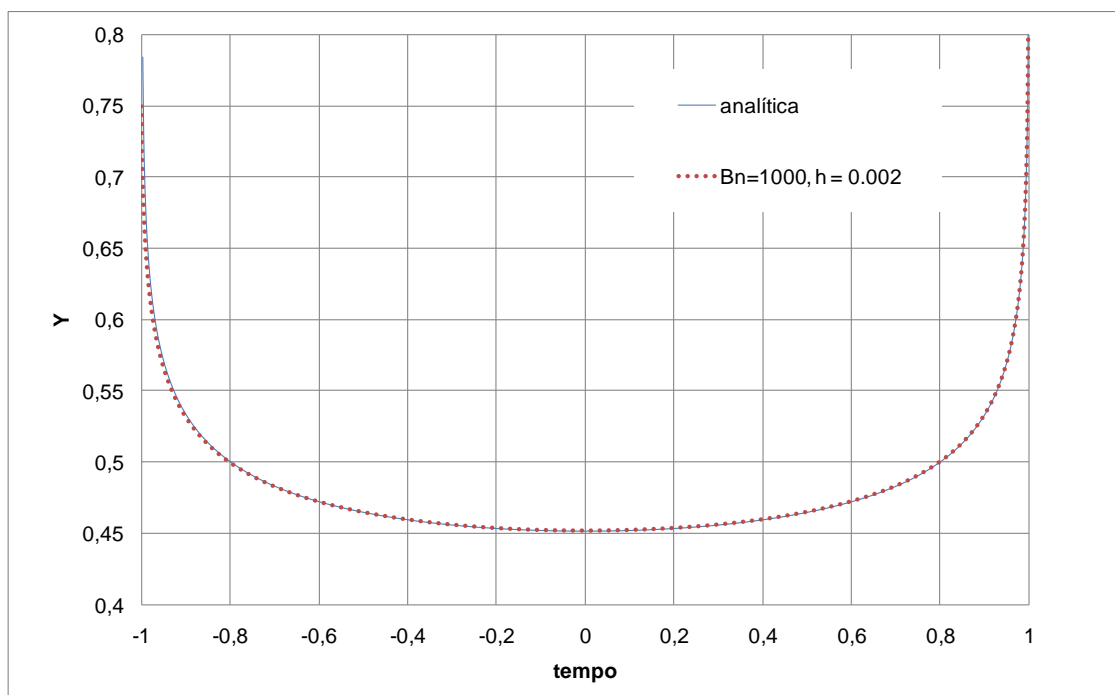


Figura IV.5 – Comparação melhor solução numérica com solução analítica

Novamente observa-se o papel crucial dos parâmetros do método numérico na qualidade da solução. Observa-se que para o melhor conjunto de parâmetros, i.e., menor passo de integração e maior efeito de memória, a solução numérica coincide com a solução analítica, com pequenos desvios no intervalo $[-1; -0,95]$, que podem ser reduzidos pela escolha de diferentes parâmetros.

Por fim, a Eq. (IV.4), cuja solução analítica é dada pela Eq. (IV.5) também foi resolvida numericamente, sendo os resultados apresentados na Figura IV.6. Observa-se a mesma tendência de comportamento dos casos anteriores, a redução da discretização e o aumento do efeito de memória levam à uma maior proximidade entre solução analítica e numérica.

$$\frac{d^\alpha y(t)}{dt^\alpha} + y(t) = 1, \quad y(0) = \left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0 \quad (\text{IV.4})$$

$$y(t) = t^\alpha \cdot E_{\alpha, \alpha+1}(-t^\alpha) \quad (\text{IV.5})$$

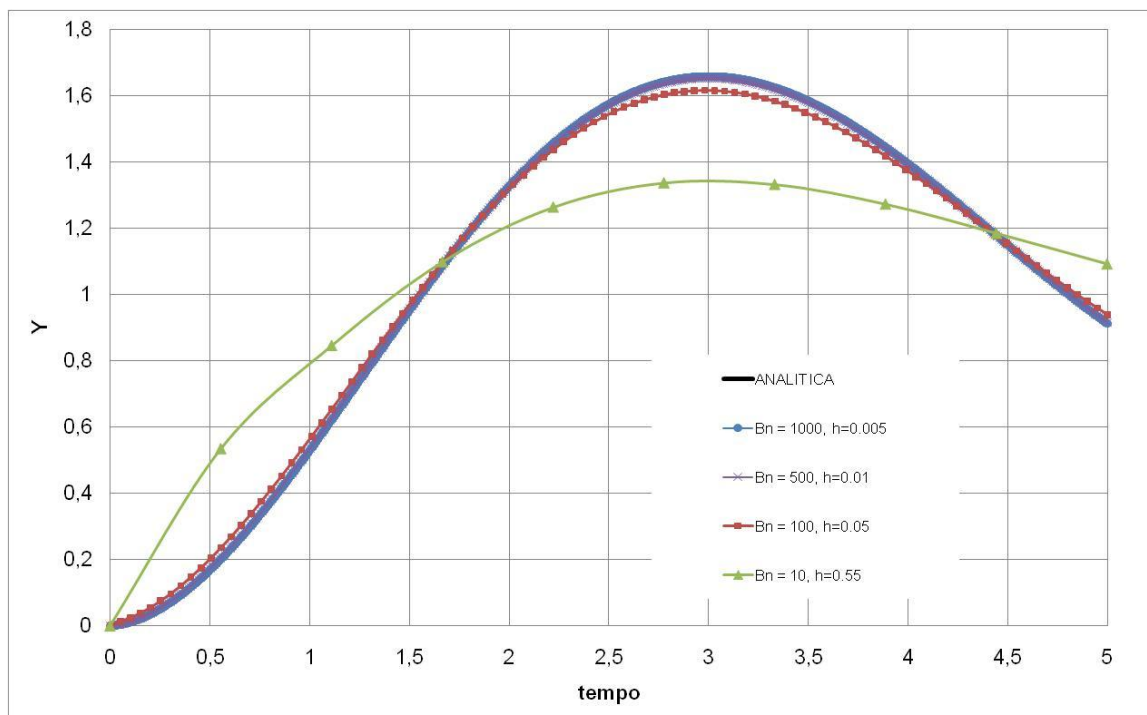


Figura IV.6 – Comparação solução numérica e solução analítica – Eq. (IV.4)

3 – EQUAÇÕES PARCIAIS

A solução de equações diferenciais parciais torna-se mais complexa não apenas pelo aumento da quantidade de variáveis independentes, como também pela influência que o tipo das condições de contorno podem exercer.

3.1 – GEOMETRIA PLANA

A solução da equação diferencial dada pela Eq. (IV.6), com condição inicial dada por $C(t=0,x) = 4 \cdot x \cdot (1-x)$ e condições de contorno dadas por $C(t,x=0) = C(t,x=1) = 0$ é apresentada para diferentes valores de α e β , sendo o valor $D=1$ usado em todas as simulações, cujos resultados são apresentados na Figura IV.7, Figura IV.8 e Figura IV.9.

$$\frac{\partial^\alpha C(t,x)}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{\partial^\beta C(t,x)}{\partial x^\beta} \quad (IV.6)$$

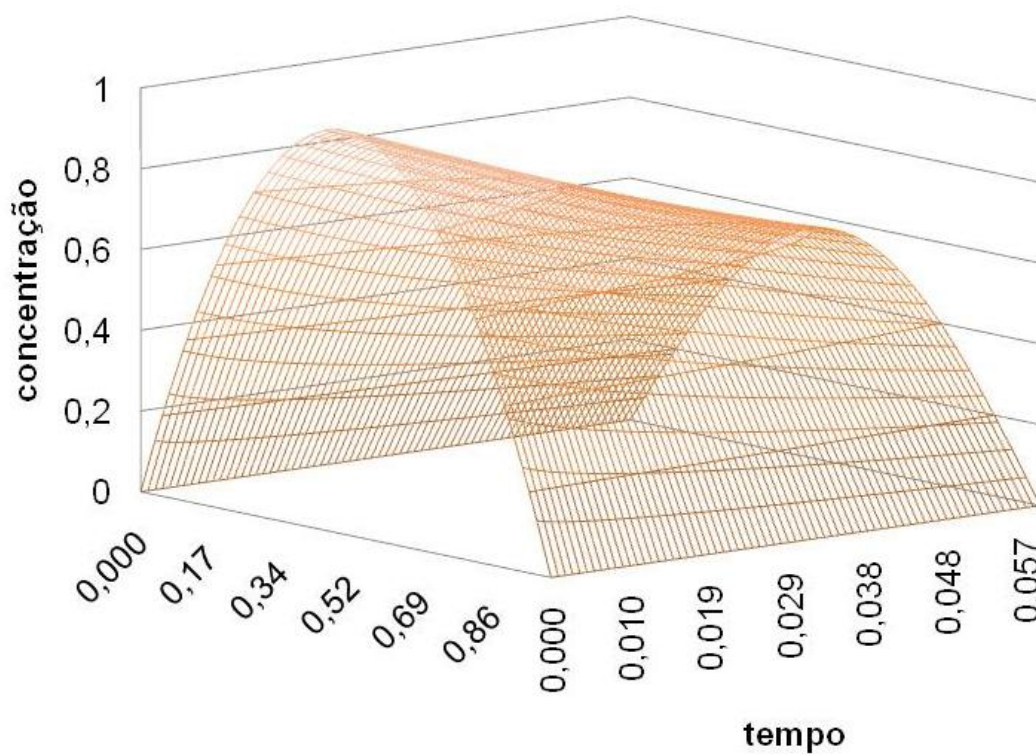


Figura IV.7 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$

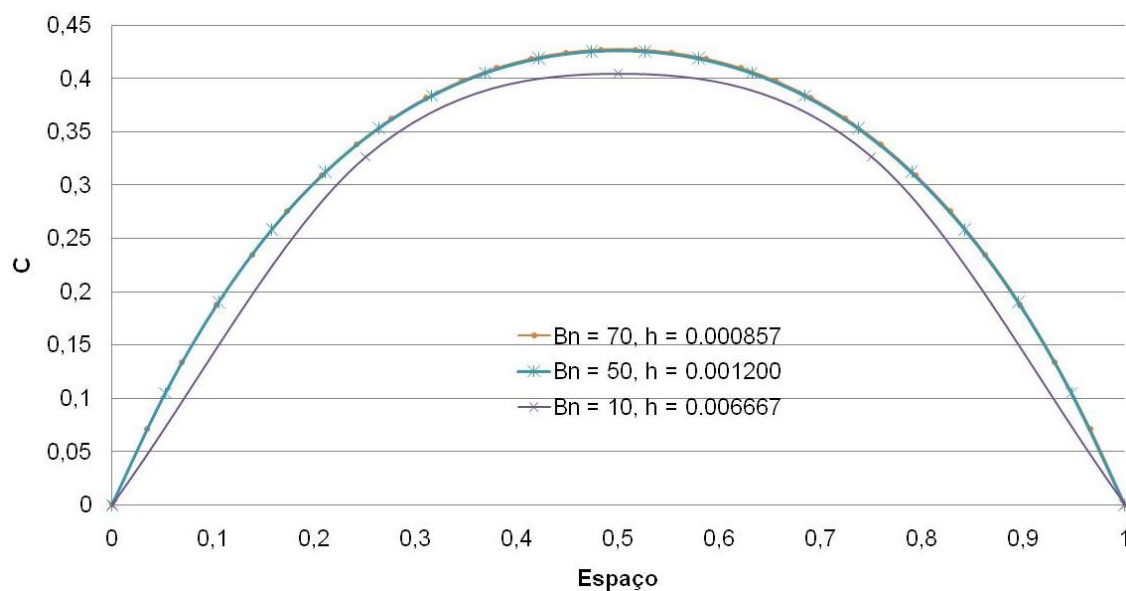


Figura IV.8 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,057$

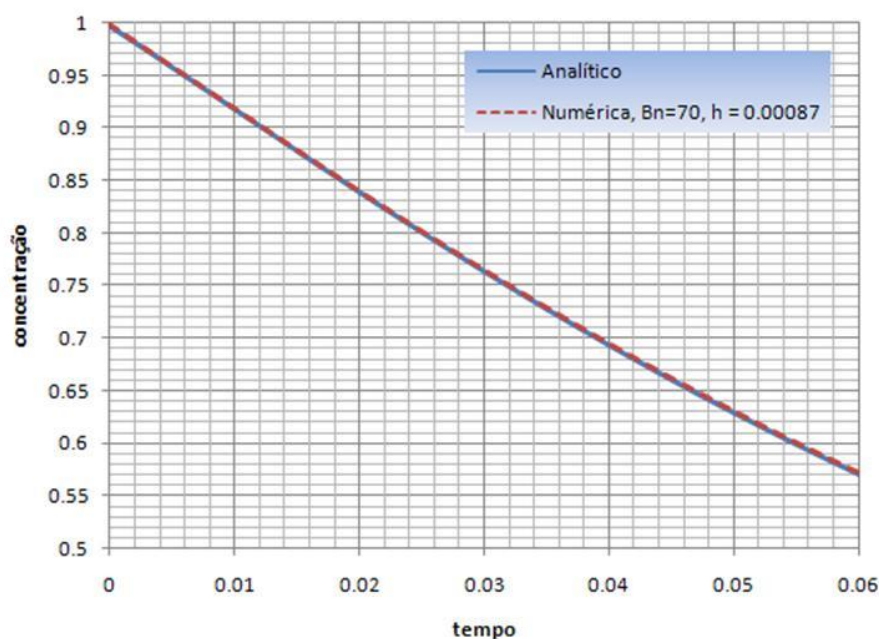


Figura IV.9 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=1$ e $\beta=2$, para $x=0,5$

Nesta primeira análise, foram escolhidos os parâmetros de ordem inteira, refletindo um problema de difusão clássico em geometria plana. Pela Figura IV.7, observa-se o perfil parabólico da solução devido à condição inicial, o qual permanece ao longo da solução. Observa-se, ainda, pela Figura IV.8 e pela Figura IV.9, que quanto maior o efeito de memória e menor o valor da discretização, mais exata é a solução, tendo-se em vista que um aumento significativo destes dois parâmetros não leva à uma correspondente melhora da solução numérica, como mostra a Figura IV.8. Além disso, pela Figura IV.9, observa-se que a solução numérica para a menor discretização e maior efeito de memória é bastante similar à solução analítica da Eq. (IV.6), obtida pelo método de separação de variáveis, conforme apresentado no Capítulo III.

Considerando a ordem da derivada $\alpha=0,7$, os resultados das simulações são apresentados na Figura IV.10, Figura IV.11 e Figura IV.12. Na Figura IV.10 observa-se, novamente, o perfil parabólico, mas, devido à derivada fracionária, observa-se uma variação mais brusca inicialmente. Isso ocorre, pois como a derivada está sendo reduzida, a dinâmica do processo tende a desaparecer, o que de fato ocorre se $\alpha=0$, desta forma, a dinâmica desaparece à medida que α é

reduzido, assim, o mesmo pode vir a ser considerado *pseudo-estacionário*. Na Figura IV.11, observa-se a tendência até o momento observada: um aumento do efeito de memória e redução da discretização melhoram a resposta até um certo limite a partir do qual as melhoras obtidas na solução não compensam o aumento do esforço computacional. Finalmente, pela Figura IV.12, observa-se que o método numérico é capaz de descrever de maneira adequada a solução analítica, desde que seja considerado uma pequena discretização e um efeito de memória razoável.

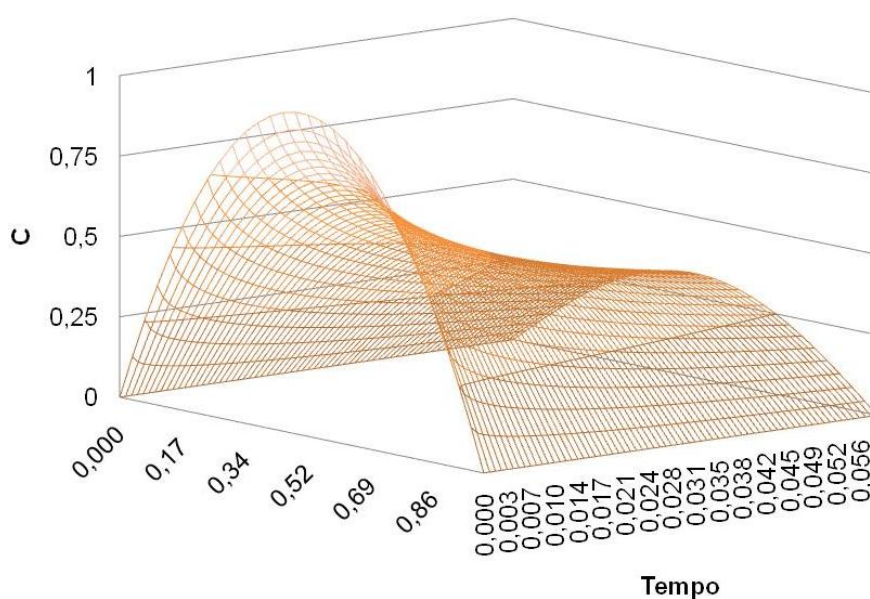


Figura IV.10 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$

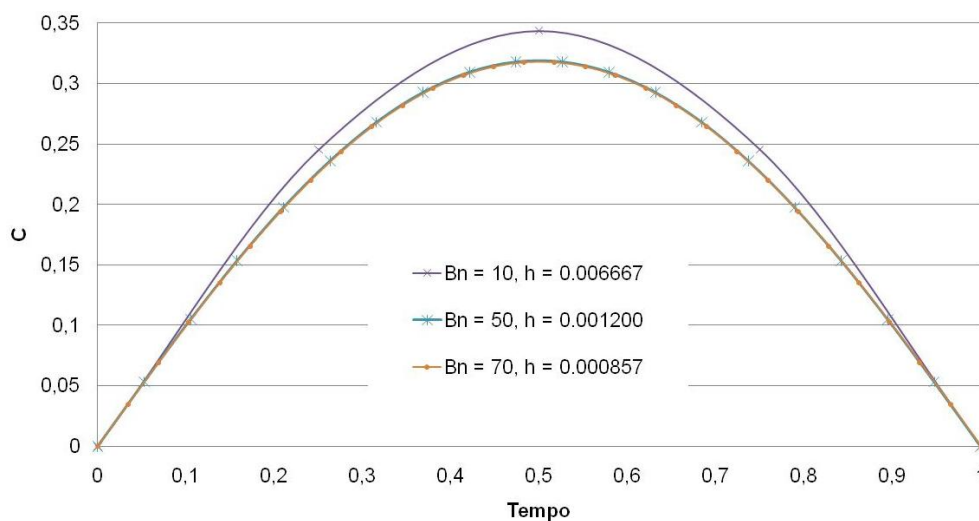


Figura IV.11 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.10), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,050$

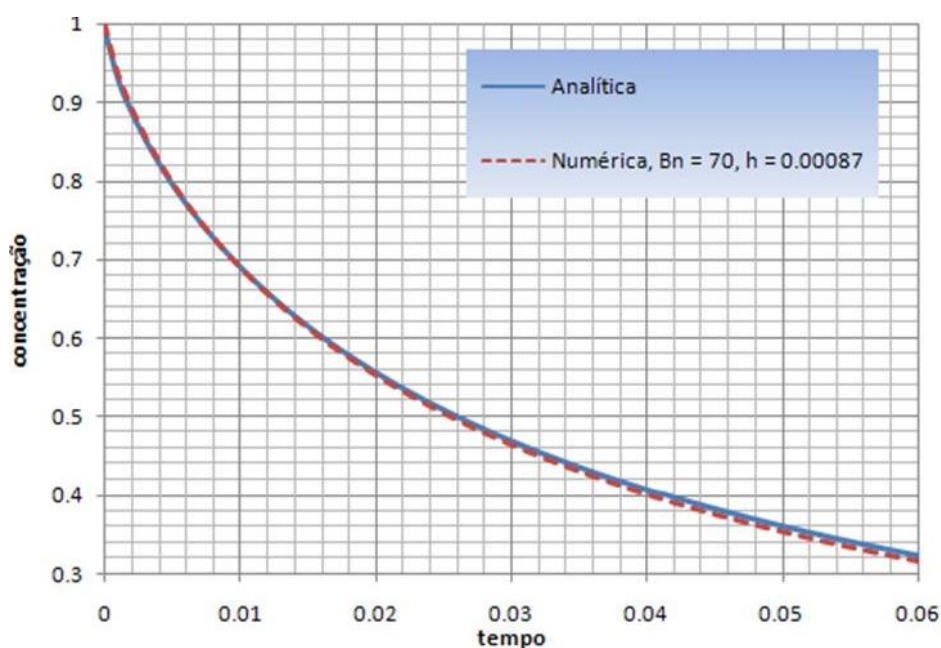


Figura IV.12 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.6), $\alpha=0,7$ e $\beta=2$, para $x=0,5$

Caso a ordem α seja reduzida, espera-se uma redução mais acentuada da solução nos instantes iniciais, como mostra a Figura IV.13. Tendo em vista que a redução de α leva à uma eliminação da dinâmica, ou seja, o processo tende a ser *pseu-estacionário*.

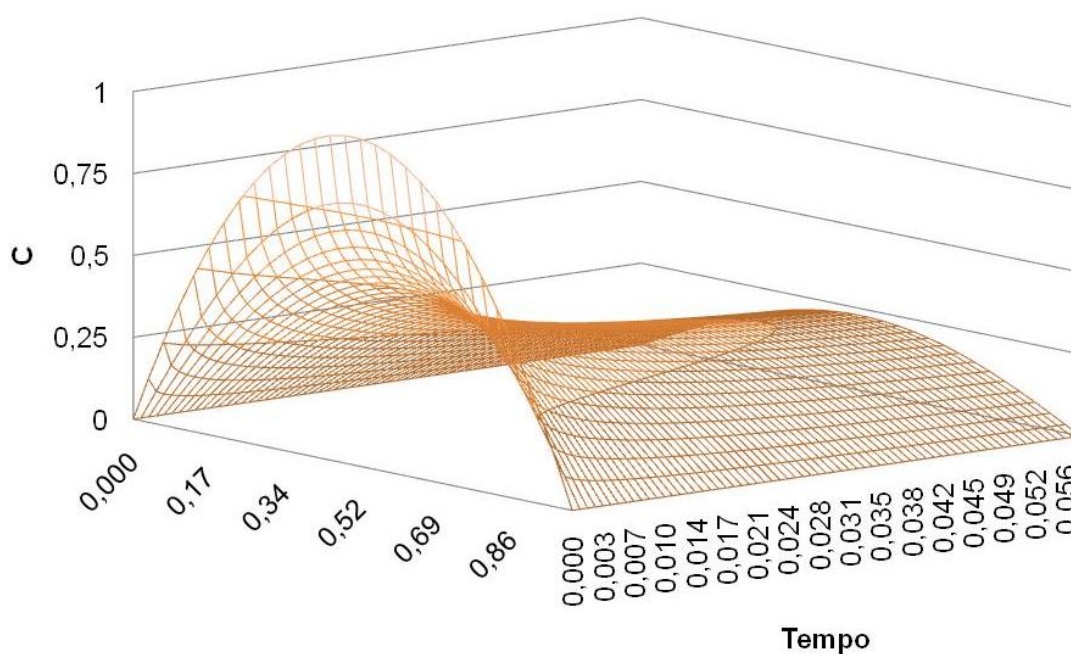


Figura IV.13 – Solução numérica – Eq. (IV.6), $\alpha=0,5$ e $\beta=2$

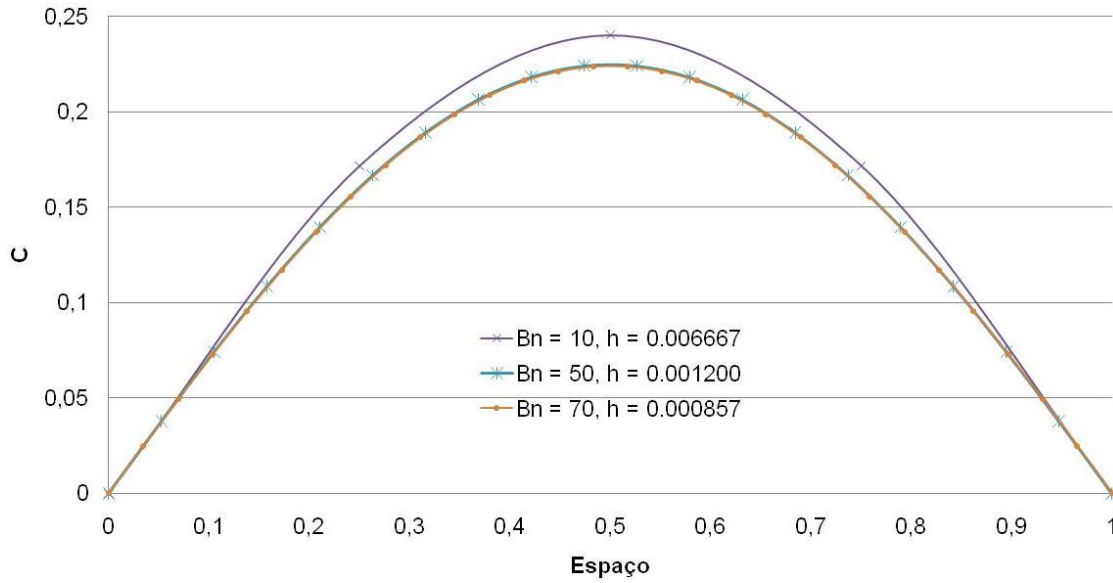


Figura IV.14 – Análise da influência dos parâmetros do método numérico – Eq. (IV.10), $\alpha=0,5$ e $\beta=2$, perfil de C ao longo do espaço no instante $t=0,050$

Uma importante extensão do método de PODLUBNY *et al.* (2009) é a solução de equações diferenciais fracionárias multi-termos, como apresentada pela Eq. (IV.7).

$$\frac{\partial^\alpha C(t, x)}{\partial t^\alpha} = -v \cdot \frac{\partial^\beta C(t, x)}{\partial x^\beta} + D \cdot \frac{\partial^\gamma C(t, x)}{\partial x^\gamma} + R \quad (IV.7)$$

Considerando o termo R, como sendo dado por $R = C(t, x)$, correspondendo a uma reação de primeira ordem, as condições de contorno idênticas às usadas para a solução da Eq. (IV.6) e condição inicial dada pela expressão.

$$C(t, x) = 1 + x - 2 \cdot x^2 \quad (IV.8)$$

A Figura IV.15, Figura IV.16 e Figura IV.17 apresentam a solução numérica para diferentes valores de ordens de derivada. Nitidamente, observa-se a influência da derivada na variável temporal que, quanto menor o seu valor, mais abrupta é a variação inicial de $C(t, x)$. Além disso, derivadas de ordem fracionárias na variável espacial tendem a inserir comportamento oscilatório na solução da equação. Usou-se $B_n=70$ e $h=0,0008$.

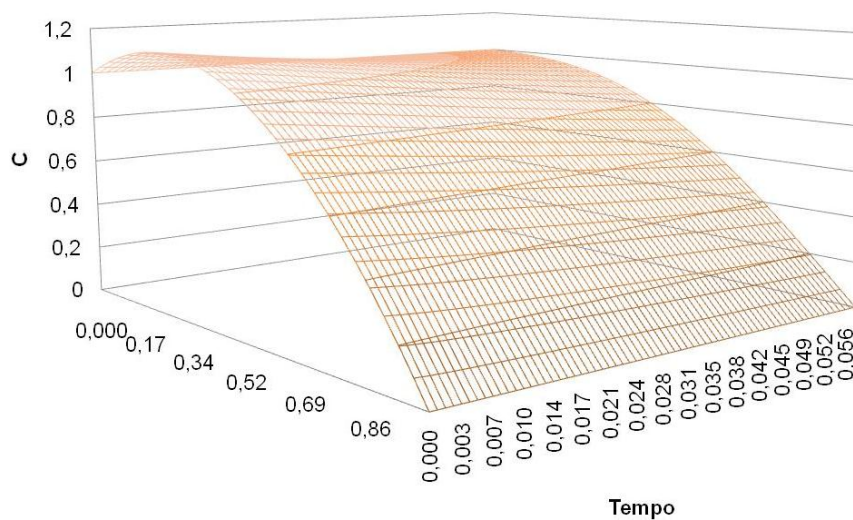


Figura IV.15 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=1$; $\beta=1$; $\gamma=2$

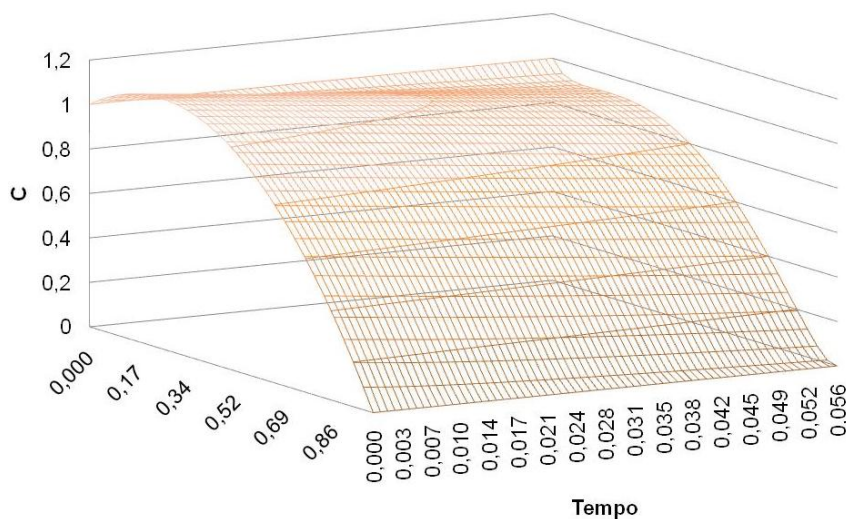


Figura IV.16 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=1$; $\beta=0,5$; $\gamma=1,5$

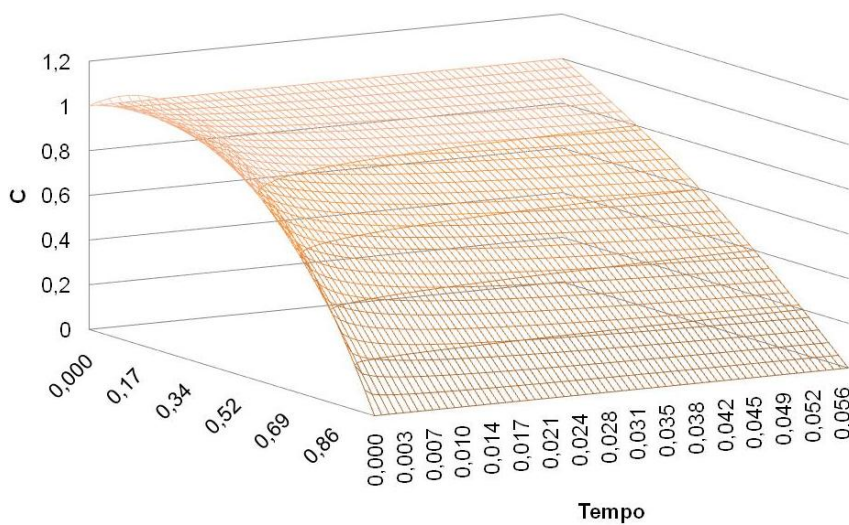


Figura IV.17 – Solução numérica – Eq. (IV.7), $\alpha=0,5$; $\beta=1$; $\gamma=1$

3.2 – GEOMETRIA “CILÍNDRICA”

O método numérico foi utilizado para a simulação da seguinte equação diferencial fracionária tipo parcial, sendo que a derivada na posição espacial lembra o operador de derivada para geometria cilíndrica no raio.

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial^\beta C}{\partial r^\beta} \right) + R \quad (\text{IV.9})$$

O termo R foi definido como $R(t,x) = (1 + C(t,x))$, além disso, as condições de contorno consideradas foram iguais às usadas para a solução da Eq. (IV.6) e a condição inicial dada pela Eq. (IV.8).

A Figura IV.18 à Figura VI.21 apresentam a solução da Eq. (IV.9) para diferentes valores de ordens de derivadas e para os valores $B_n=70$ e $h=0,0008$. Novamente, observa-se que a ordem da derivada na variável temporal faz com que o decaimento da solução seja mais ou menos brusco nos instantes iniciais, quanto mais próximo de 0 e quanto mais próximo de 1 for o seu valor. Por outro lado, verifica-se que a inserção de valores fracionários na derivada referente à variável espacial leva ao surgimento de um caráter oscilatório.

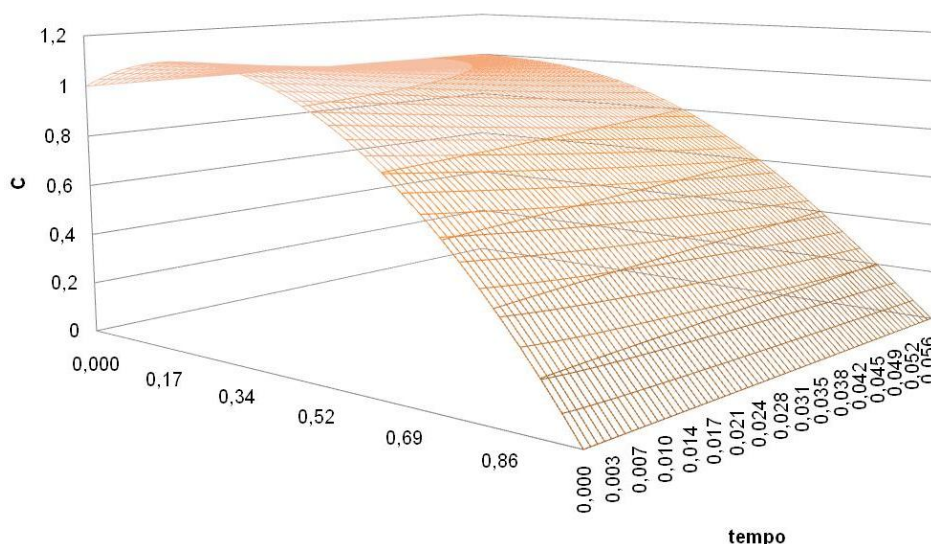


Figura IV.18 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=1$; $\beta=1$

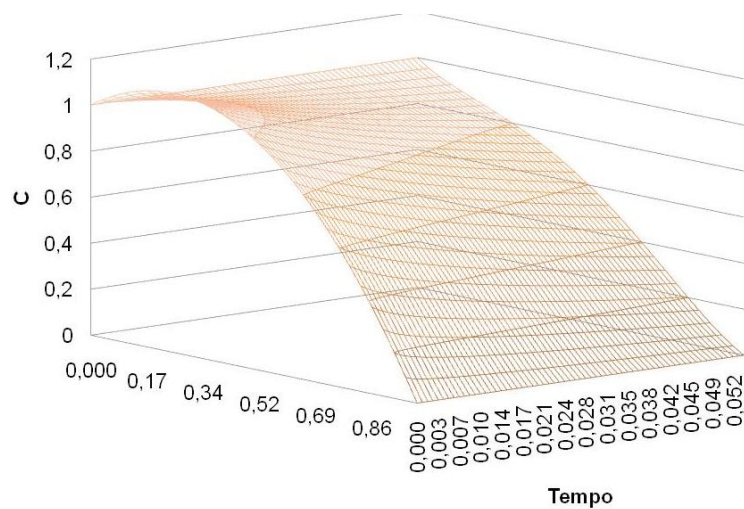


Figura IV.19 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=0,8$; $\beta=0,8$

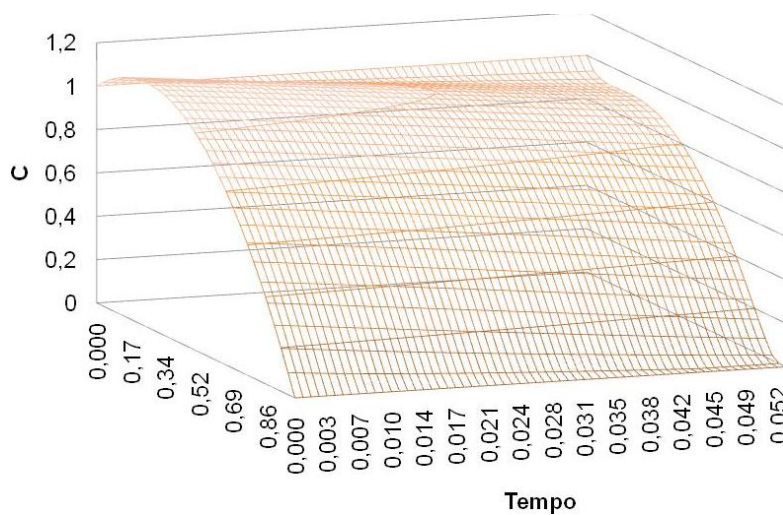


Figura IV.20 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=1$; $\beta=0,5$

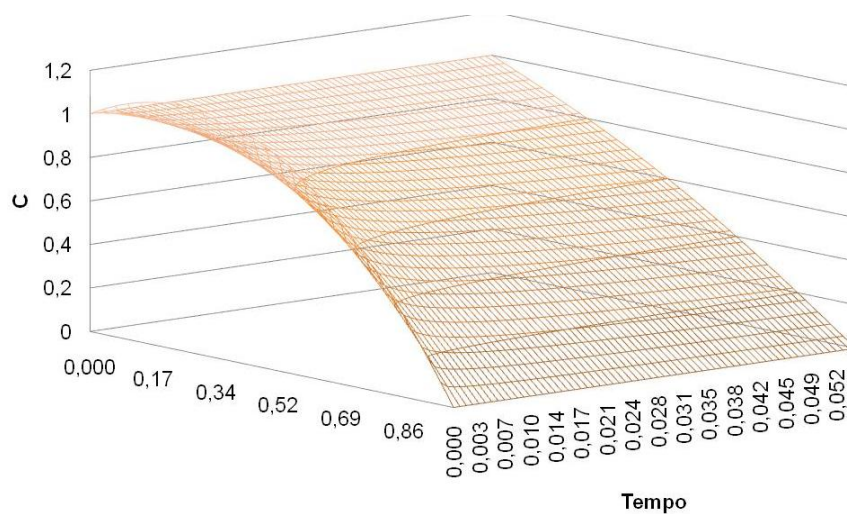


Figura IV.21 – Solução numérica – Eq. (IV.9), $\alpha=0,5$; $\beta=1$

3.3 – GEOMETRIA “ESFÉRICA”

O método numérico foi utilizado para a simulação da seguinte equação diferencial fracionária tipo parcial, na qual o operador de derivadas usado para a variável espacial lembra uma geometria cilíndrica. Considerando as mesmas condições utilizadas para a geometria “cilíndrica” e os parâmetros do método numérico, a Figura IV.22 à Figura IV.24 apresentam a solução para diferentes valores de ordens das derivadas

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial^\beta C}{\partial r^\beta} \right) + R \quad (\text{IV.10})$$

Novamente, observa-se que a ordem da derivada na variável temporal faz com que o decaimento da solução seja mais ou menos brusco nos instantes iniciais, quanto mais próximo de 0 e quanto mais próximo de 1 for o seu valor. Por outro lado, verifica-se que a inserção de valores fracionários na derivada referente à variável espacial leva ao surgimento de um caráter oscilatório.

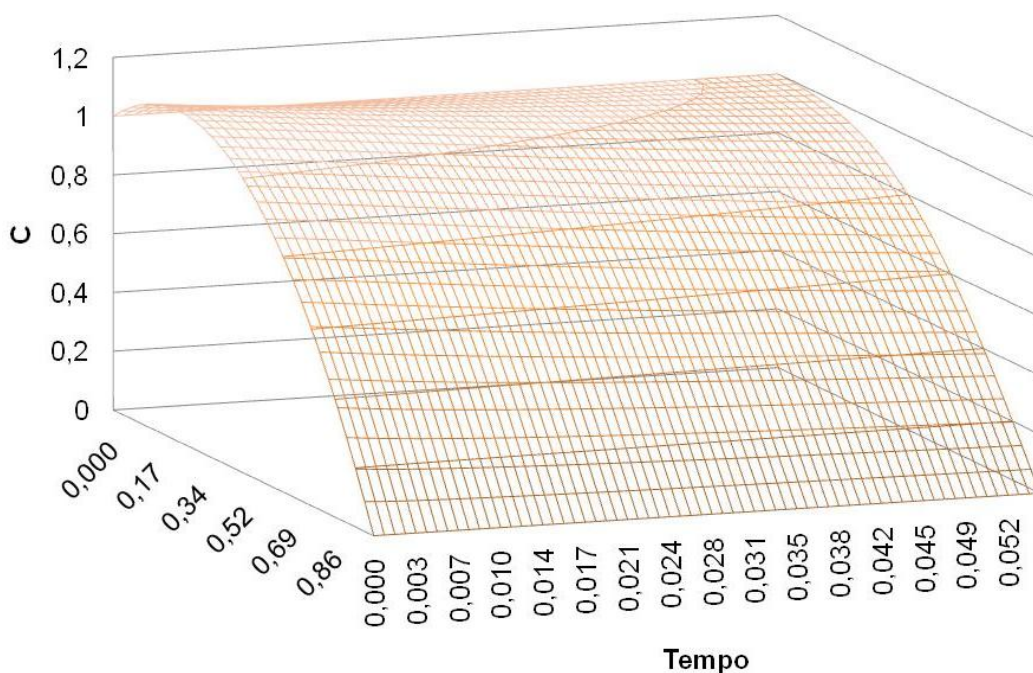


Figura IV.22 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=1$; $\beta=1$

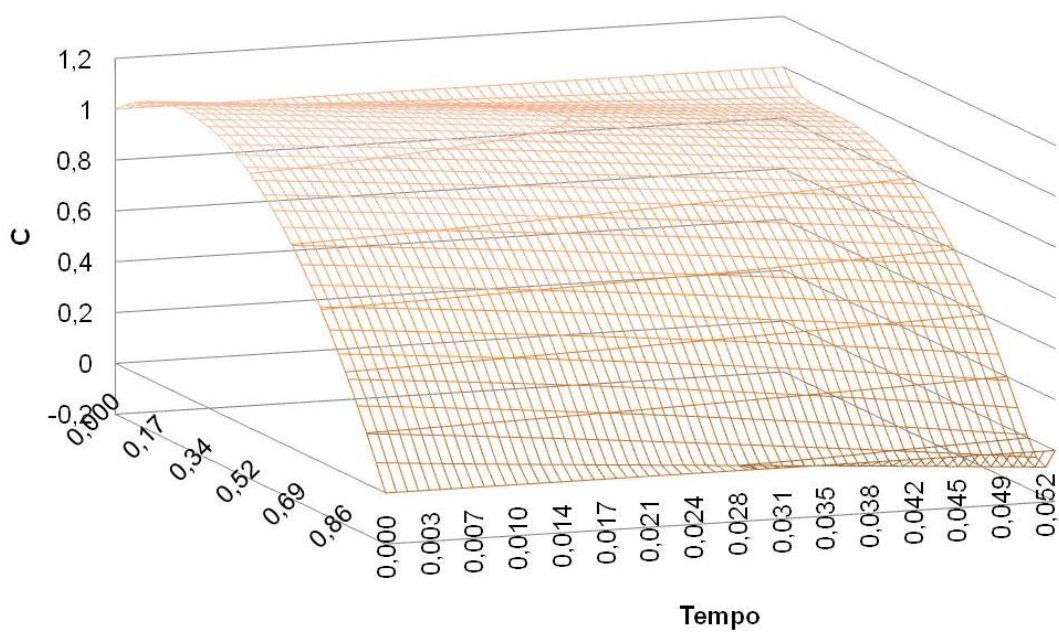


Figura IV.23 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=1$; $\beta=0,5$

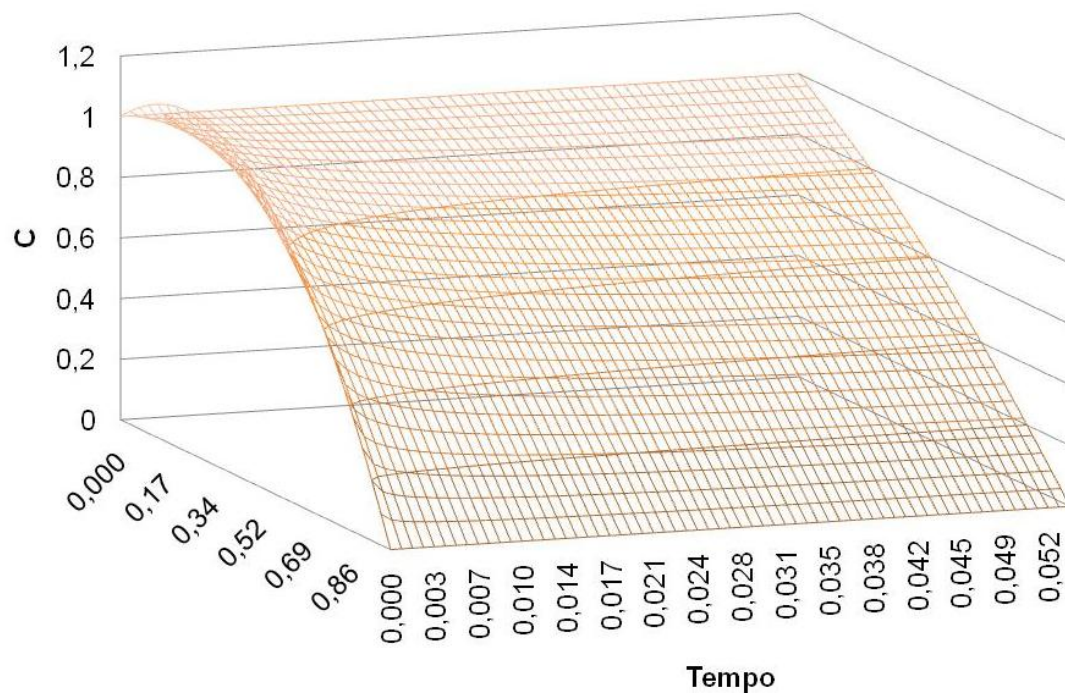


Figura IV.24 – Solução numérica – Eq. (IV.10), $\alpha=0,5$; $\beta=1$

V. MISTURA DE SÓLIDOS

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados referentes à modelagem da mistura de sólidos em fermentadores. Serão utilizados os dados experimentais de MARSH *et al.* (2000), para a obtenção de um modelo fracionário para a descrição da mistura de sólidos.

2 – MODELO PROPOSTO

O modelo a ser usado é dado pela Eq. (V.1) para a descrição do experimento dado pela Figura III.1

$$\frac{\partial^\alpha C(t,x)}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2}, \text{ onde } 0 < \alpha < 1 \quad (\text{V.1})$$

considerando a condição inicial dada por

$$C(x < 16, t = 0) = C_0, \quad C(x \geq 16, t = 0) = 0, \quad 0 < x < 80 \quad (\text{V.2})$$

considerando as condições de contorno dadas por:

$$\text{a) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{b) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=80} = 0 \quad (\text{V.3})$$

A equação acima pode ser resolvida numérica ou analiticamente, conforme apresentado no Capítulo III. Por questões de exatidão, será considerada a solução analítica, obtida pelo método de separação de variáveis, dada pela Eq. (V.4) para a estimação da ordem fracionária α e do parâmetro de difusividade D . A estimação foi feita pelo método de algoritmos genéticos descrito no Capítulo III.

$$C(t, x) = C_0 \cdot \left[0,4 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[K_n \cdot \left(\cos\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{80}\right) \right) \cdot \left(E_{\alpha,1} \left(-\left(\frac{n \cdot \pi}{80}\right)^2 \cdot D \cdot t^\alpha \right) \right) \right] \right] \quad (V.4)$$

$$K_n = \frac{\int_0^{16} C_0 \cdot \cos\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) dx}{\int_0^{80} \left[\cos\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \right]^2 dx} = \frac{2}{n \cdot \pi} \cdot (\text{sen}(n \cdot \pi \cdot 0,2))$$

3 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Antes da estimação dos parâmetros, foi feito um estudo de análise de sensibilidade do modelo dado pela Eq. (V.4). Os resultados são apresentados pela Figura V.1 e pela Figura V.2 que mostram o efeito do parâmetro de difusividade D e o efeito da ordem da derivada α , respectivamente.

Observa-se que o efeito da mudança dos valores de α e D é direto sobre o comportamento dinâmico do processo. Independentemente dos valores, o estado de equilíbrio final para todos tende a $C(t,x)/C_0 = 0,2$. Esse resultado é natural, pois as condições iniciais e de contorno são as mesmas para todas as simulações. Observa-se que o comportamento do sistema é mais sensível à ordem α do que ao parâmetro D , tendo em vista as diferenças entre as curvas.

Observa-se que um aumento no parâmetro D leva a um aumento da rapidez da difusão do sólido marcado pelo sistema, tendo em vista a maior redução inicial de sua concentração. O parâmetro α possui influência similar à influência de D . Observa-se que menores valores de α levam à um decaimento mais lento da concentração.

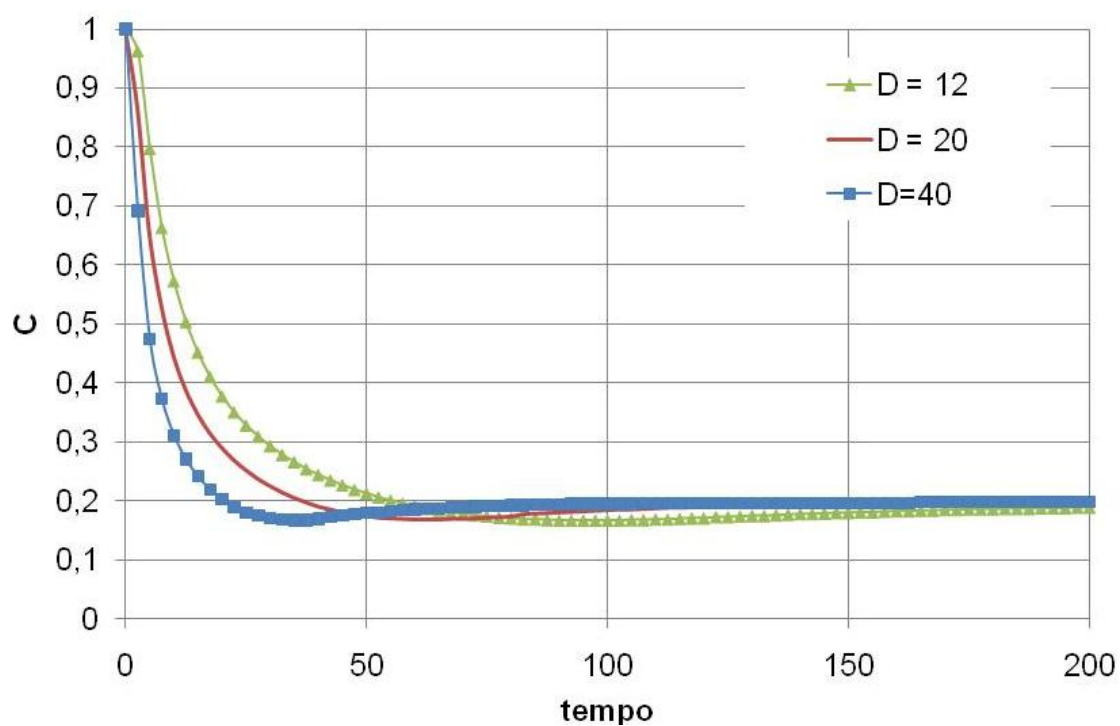


Figura V.1 – Influência da ordem D considerando $\alpha=1,2$ e a posição $x=0$

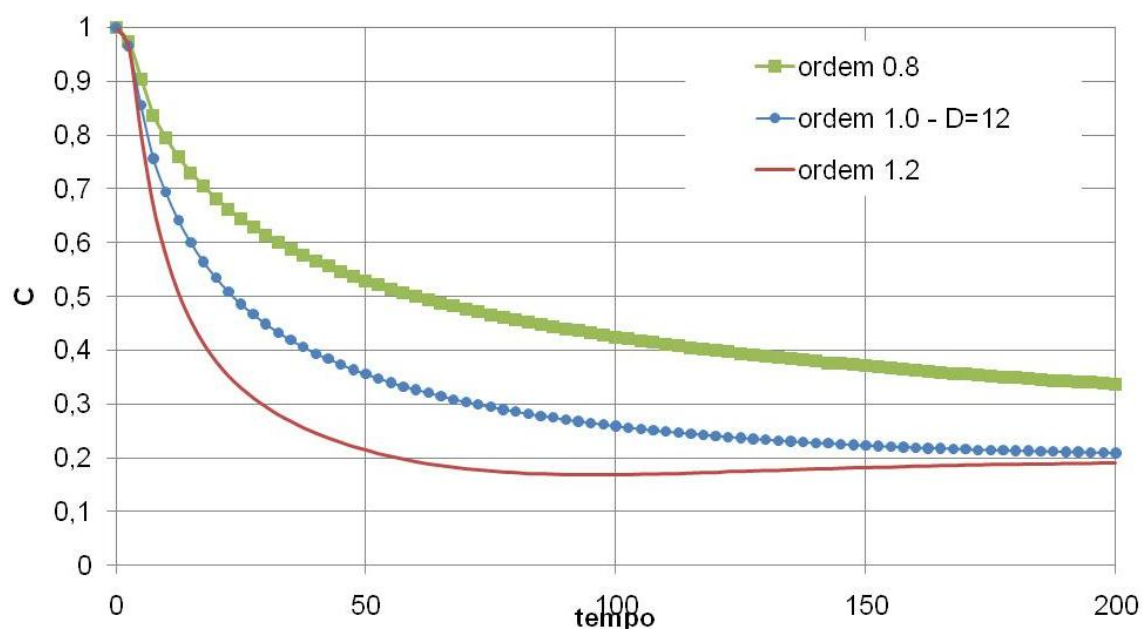


Figura V.2 – Influência da ordem α considerando $D=12$ e a posição $x=0$

4 – VALIDAÇÃO DO MODELO

A partir do método de algoritmos genéticos apresentado no Capítulo III, considerando uma população inicial de 100 indivíduos (par de parâmetros α e D) e 150 gerações, foram estimados os parâmetros dados por $\alpha = 0,950$ e $D = 11,70$. Para estes valores, os quais foram obtidos a partir de diferentes estimativas iniciais geradas aleatoriamente, o valor da função objetivo, foi de $FOBJ = 0,0480$ o que representa um ajuste adequado dos dados experimentais. Deve-se ressaltar que a probabilidade de cruzamento foi definida em 80% e a probabilidade de mutação foi definida em 10%, além do fato de o procedimento ter sido repetido diversas vezes.

Para efeito de comparação, foi estimado o parâmetro $D = 9,70$ para um modelo de ordem inteira $\alpha = 1$. Para este conjunto de parâmetros o valor da função objetivo foi ligeiramente maior, sendo igual à $FOBJ = 0,0501$.

A Figura V.3 à Figura V.7 apresentam a comparação entre os ajustes proporcionados pelo modelo de ordem inteira e pelo modelo de ordem fracionária para os diferentes pontos de amostragem ao longo do cilindro rotativo. As barras de erro verticais correspondem aos valores reportados por MARSH *et al.* (2000). Uma análise inicial mostra que a diferença entre os valores preditos pelos modelos é maior para os maiores valores da posição X. Observa-se, ainda, que nas posições $x = 0$ (Figura V.3) e $x = 16$ (Figura V.7) ambos os modelos estão na região de confiança dos pontos experimentais. Para as demais posições, observa-se que o modelo fracionário descreve de maneira mais adequada a tendência dos dados experimentais. Na Figura V.6 e Figura V.7, observa-se que na região aproximada de $t = 40s$ os valores preditos pelo modelo fracionário são ligeiramente maiores que os valores preditos pelo modelo inteiro, tendência que é invertida após este instante. Uma análise visual mostra que é exatamente este o comportamento dos dados experimentais.

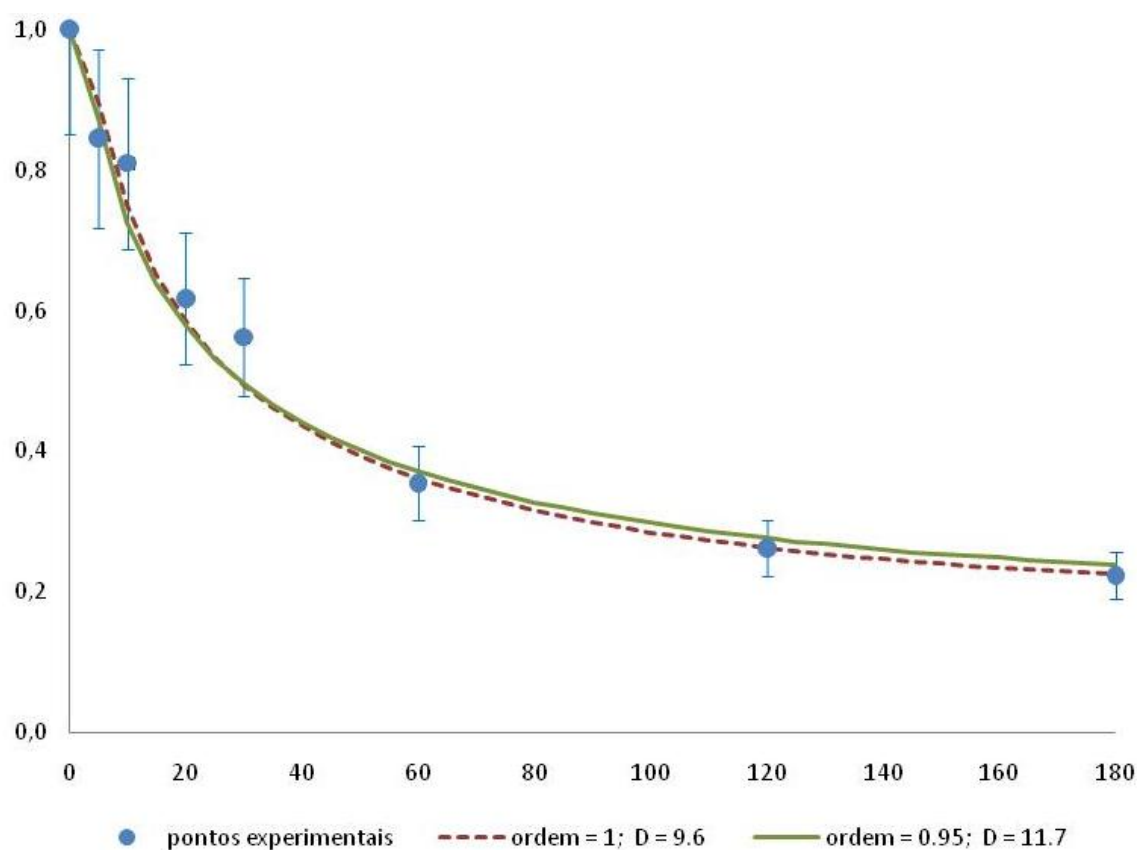


Figura V.3 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0$

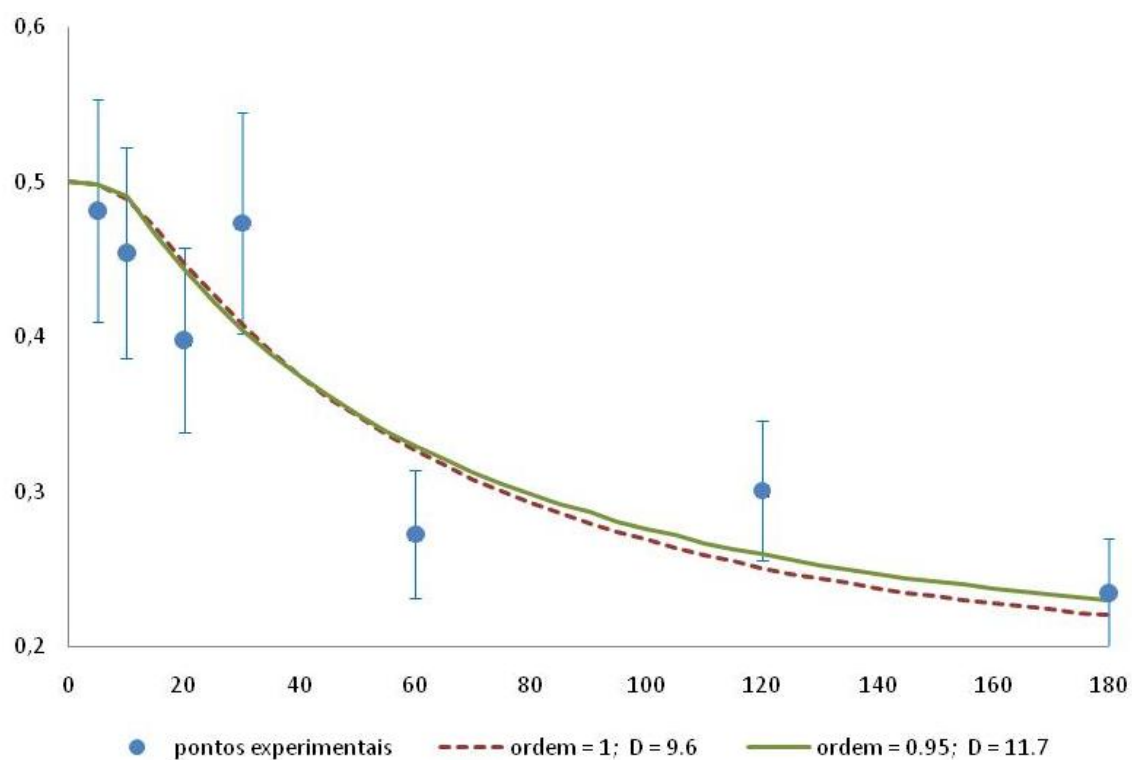


Figura V.4 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=16$

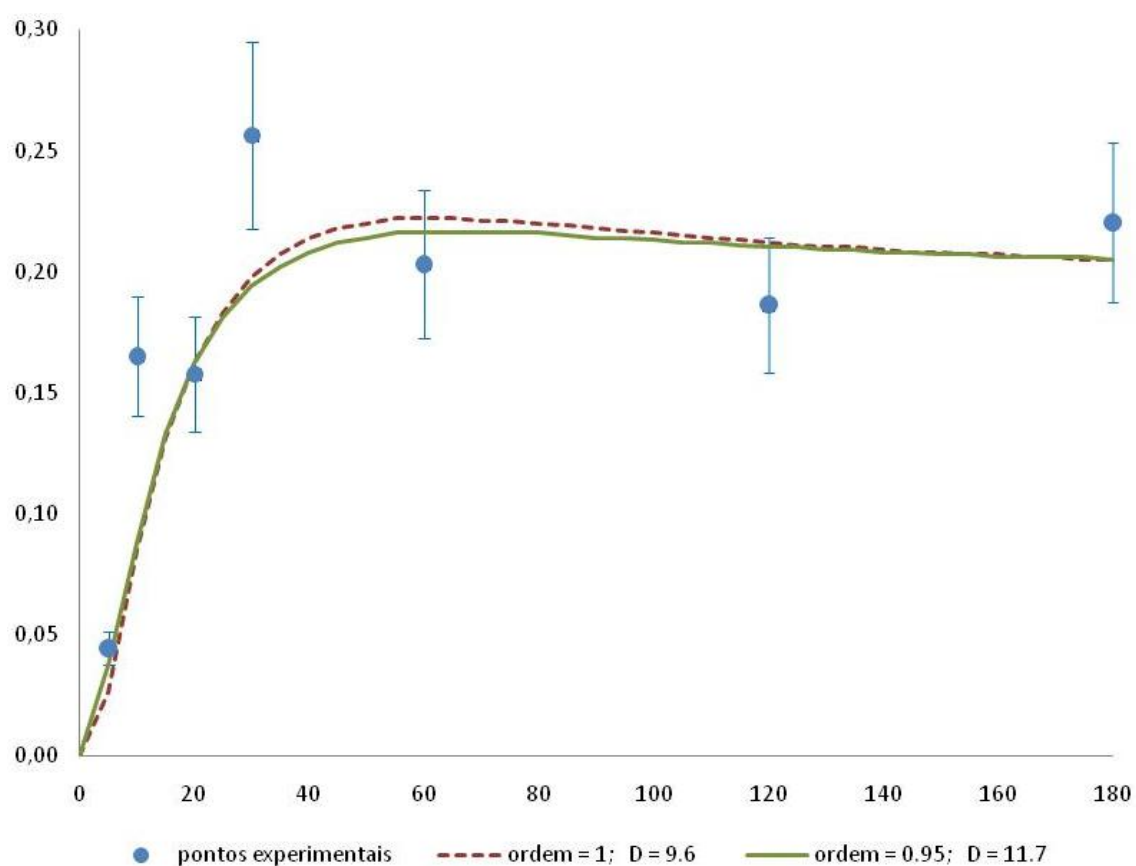


Figura V.5 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=35$

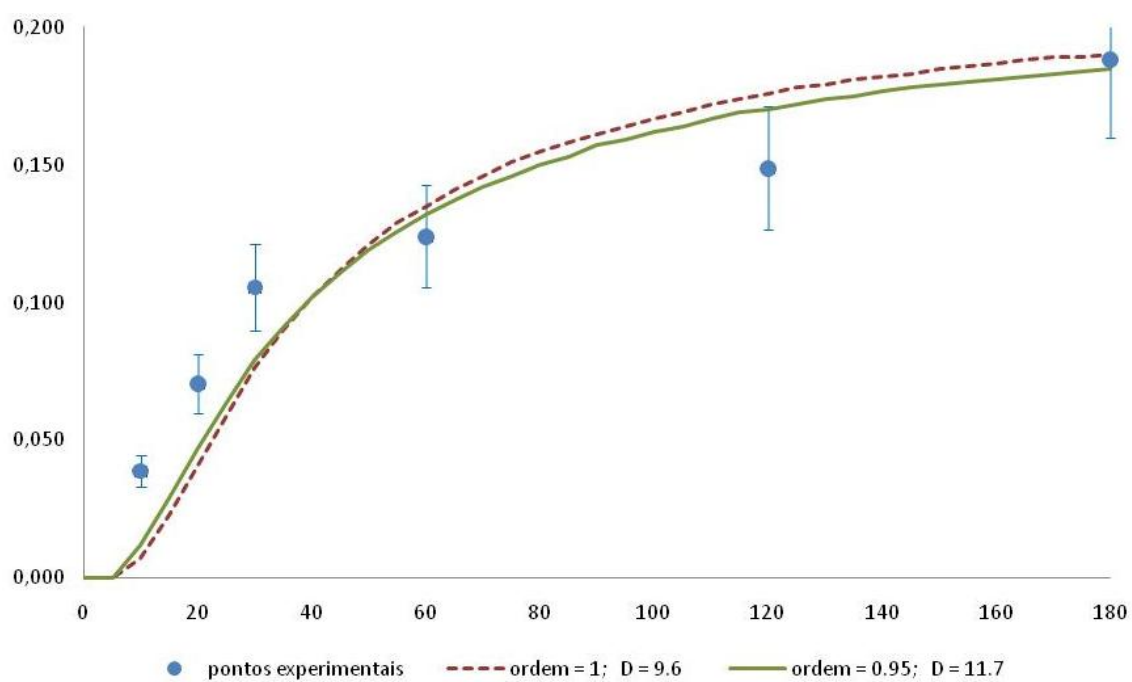


Figura V.6 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=50$

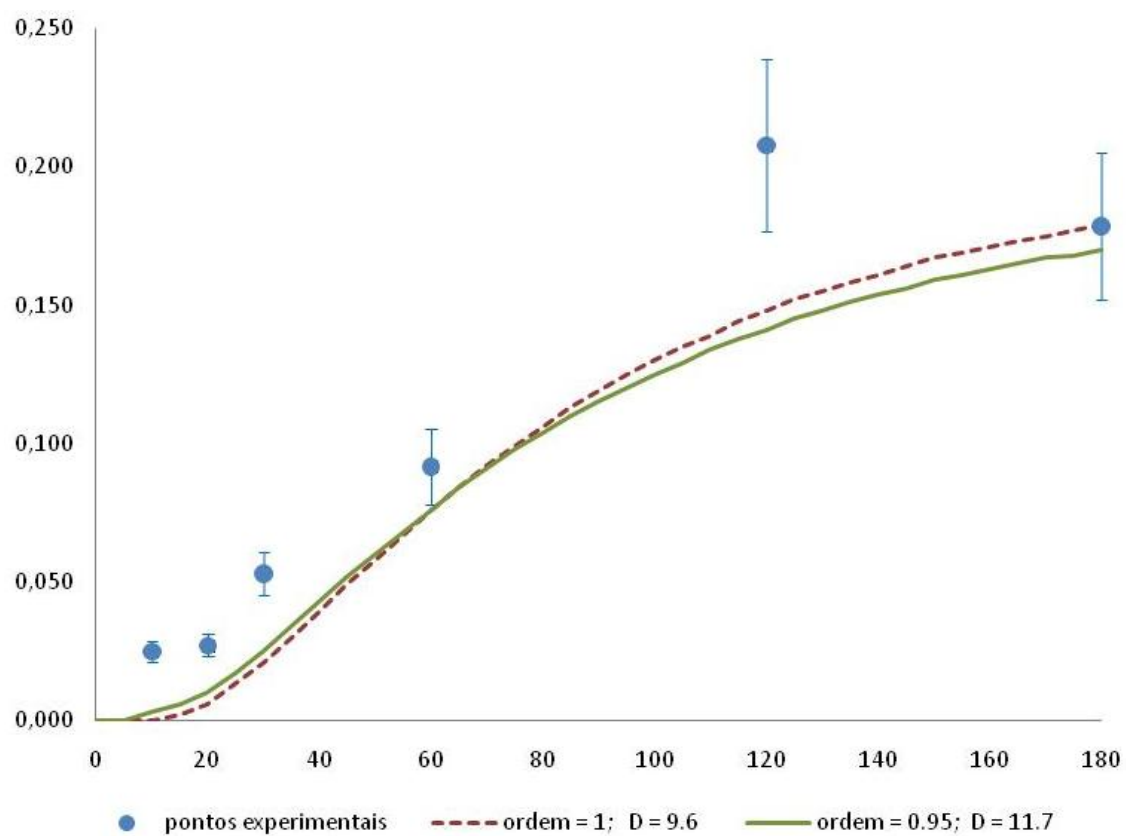


Figura V.7 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição x=65

VI. DISPERSÃO AXIAL

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados referentes à modelagem da dispersão axial em reatores. Serão utilizados os dados experimentais de ZHENG & MACKLEY (2008), para a obtenção de um modelo fracionário para a descrição do comportamento fluidodinâmico.

2 – MODELO PROPOSTO

O modelo a ser usado é dado pela Eq. (VI.1) para a descrição do experimento dado pela Figura III.3

$$\frac{\partial^\alpha C(t,x)}{\partial t^\alpha} = D \cdot \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2}, \text{ onde } 0 < \alpha < 1 \quad (\text{VI.1})$$

considerando a condição inicial dada por

$$\begin{aligned} C(x \leq 0,045, t = 0) &= 0 \\ C(0,045 < x < 0,135, t = 0) &= C_0, \\ C(x \geq 0,135, t = 0) &= 0, \quad 0 < x < 1 \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

considerando as condições de contorno dadas por:

$$\text{a) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{b) } \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=1} = 0 \quad (\text{VI.3})$$

A equação acima pode ser resolvida numérica ou analiticamente, conforme apresentado no Capítulo III. Por questões de exatidão, será considerada a solução analítica, obtida pelo método de separação de variáveis, dada pela Eq. (V.4) para a estimação da ordem fracionária α e do parâmetro de difusividade D . A estimação foi feita pelo método de algoritmos genéticos descrito no Capítulo III.

$$C(t, x) = C_0 \cdot \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[K_n \cdot \left(\cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{80} \right) \right) \cdot \left(E_{\alpha,1} \left(- \left(\frac{n \cdot \pi}{80} \right)^2 \cdot D \cdot t^{\alpha} \right) \right) \right] \right] \quad (VI.4)$$

$$K_n = \frac{\int_{0,045}^{0,135} C_0 \cdot \cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right) dx}{\int_0^1 \left[\cos \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right) \right]^2 dx}$$

3 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Antes da estimação dos parâmetros, foi feito um estudo de análise de sensibilidade do modelo dado pela Eq. (VI.4). Os resultados são apresentados pela Figura VI.1 e pela Figura VI.2 que mostram o efeito do parâmetro de difusividade D e o efeito da ordem da derivada α , respectivamente.

Observa-se que o efeito da mudança dos valores de α e D é direto sobre o comportamento dinâmico do processo. Independentemente dos valores, o estado de equilíbrio final para todos tende ao mesmo valor de $C(t,x)/C_0$. Esse resultado é natural, pois as condições iniciais e de contorno são as mesmas para todas as simulações. Observa-se que o comportamento do sistema é mais sensível à ordem α do que ao parâmetro D , tendo em vista as diferenças entre as curvas.

Observa-se que um aumento no parâmetro D leva a um aumento da rapidez da difusão do sólido marcado pelo sistema, tendo em vista a maior variação inicial de sua concentração, bem como o tempo para dispersão do pulso originário da condição inicial, como pode ser observado na Figura VI.1.. O parâmetro α possui influência similar à influência de D . Observa-se que menores valores de α levam à um decaimento mais lento da concentração, como é observado na Figura VI.2. Finalmente, é interessante notar que nos estudos de análise de sensibilidade, ambos os parâmetros influenciam o tempo de dormência, o qual existem na condição inicial $C(x \leq 0,045, t = 0) = 0$.

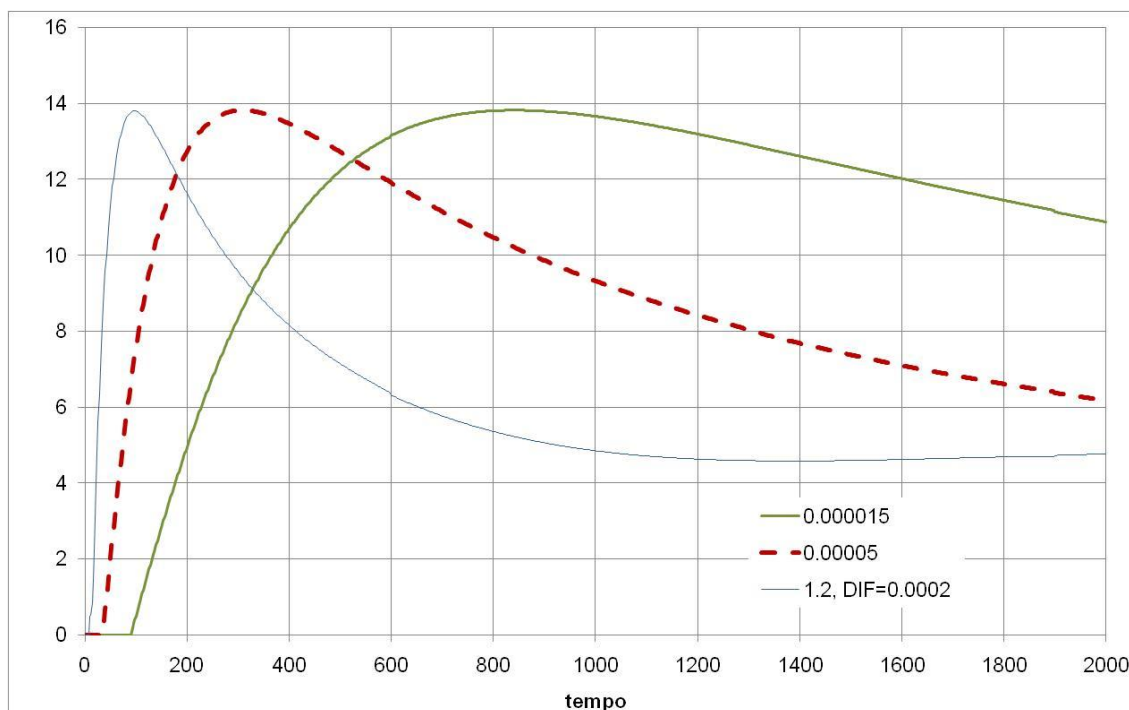


Figura VI.1 – Influencia do parâmetro D para $\alpha = 1,2$ na posição $x=0,33$

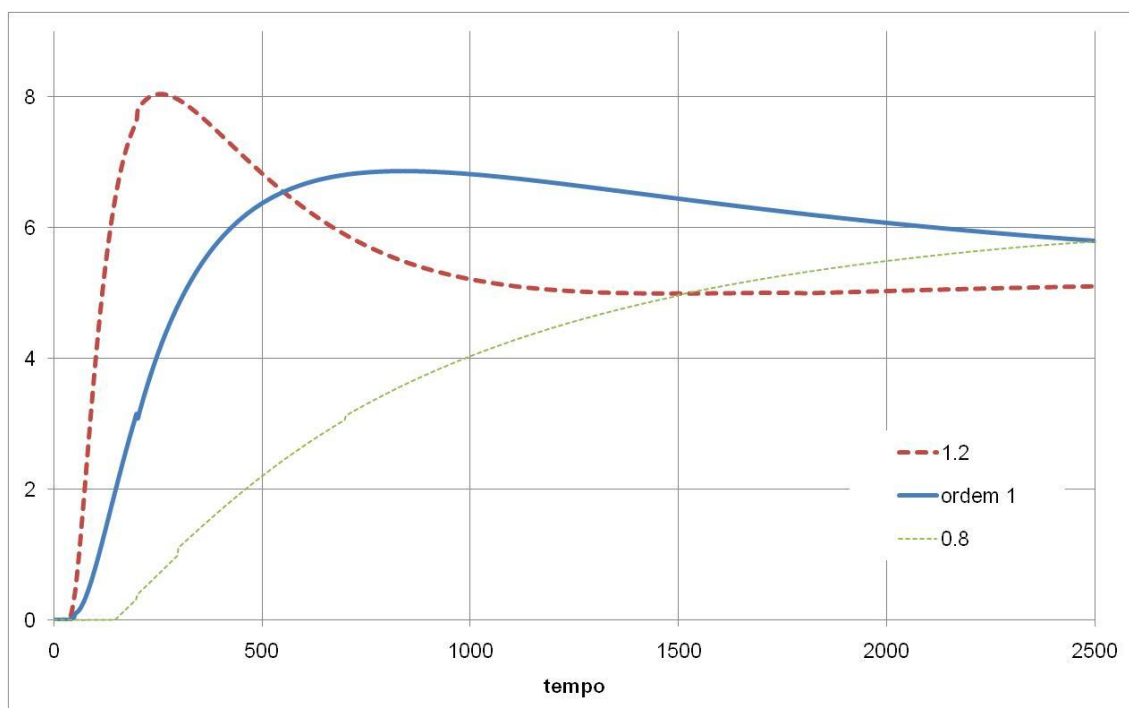


Figura VI.2 – Influencia do parâmetro α para $D=0,0002$ na posição $x=0,58$

4 – VALIDAÇÃO DO MODELO

Para a estimação de parâmetros foi considerado o método de algoritmos genéticos apresentado no Capítulo III. A população inicial foi de 100 indivíduos (par de parâmetros α e D) e usou-se 150 gerações. Deve-se ressaltar que a probabilidade de cruzamento foi definida em 80% e a probabilidade de mutação foi definida em 10%, além de o procedimento ter sido feito diversas vezes. Em função dos resultados obtidos por ZHENG & MACKLEY (2008), foram estimados os parâmetros para cada conjunto de pontos experimentais, resultando em $\alpha = 0,964$ e para $x = 0,330$ cm, foi estimado $D = 0,00022$ e para $x = 0,586$ cm, foi estimado $D = 0,00016$, sendo que o valor final da função objetivo foi de $FOBJ = 0,0593$, o que representa um ajuste adequado dos dados experimentais.

Para efeito de comparação, foi considerado um modelo de ordem inteira, $\alpha = 1$, sendo estimados $D = 0,00018$ para a posição $x = 0,33$ e $D = 0,00013$ para $x = 0,586$ cm, resultando em um maior valor para $FOBJ$, sendo dado por $FOBJ = 0,0766$.

A Figura VI.3 e Figura VI.4 apresentam a comparação entre os ajustes proporcionados pelo modelo de ordem inteira e pelo modelo de ordem fracionária para os diferentes pontos de medição da concentração para avaliação do coeficiente de dispersão. ZHENG & MACKLEY (2008) não reportaram as barras de erro verticais. Uma análise inicial mostra que o modelo de ordem fracionária é descreve melhor a concentração ao longo do sistema de escoamento, sendo que ambos os modelos descrevem adequadamente a tendência dos dados experimentais. Na Figura VI.3 observa-se que nos instantes iniciais, ambos os modelos não predizem corretamente a concentração, apesar do modelo de ordem inteira ser ligeiramente melhor. Por outro lado, após a passagem do pico de concentração, o modelo fracionário descreve melhor a cauda da dispersão, sendo mais adequado para a descrição da dispersão axial. As mesmas conclusões podem ser obtidas a partir da Figura VI.4.

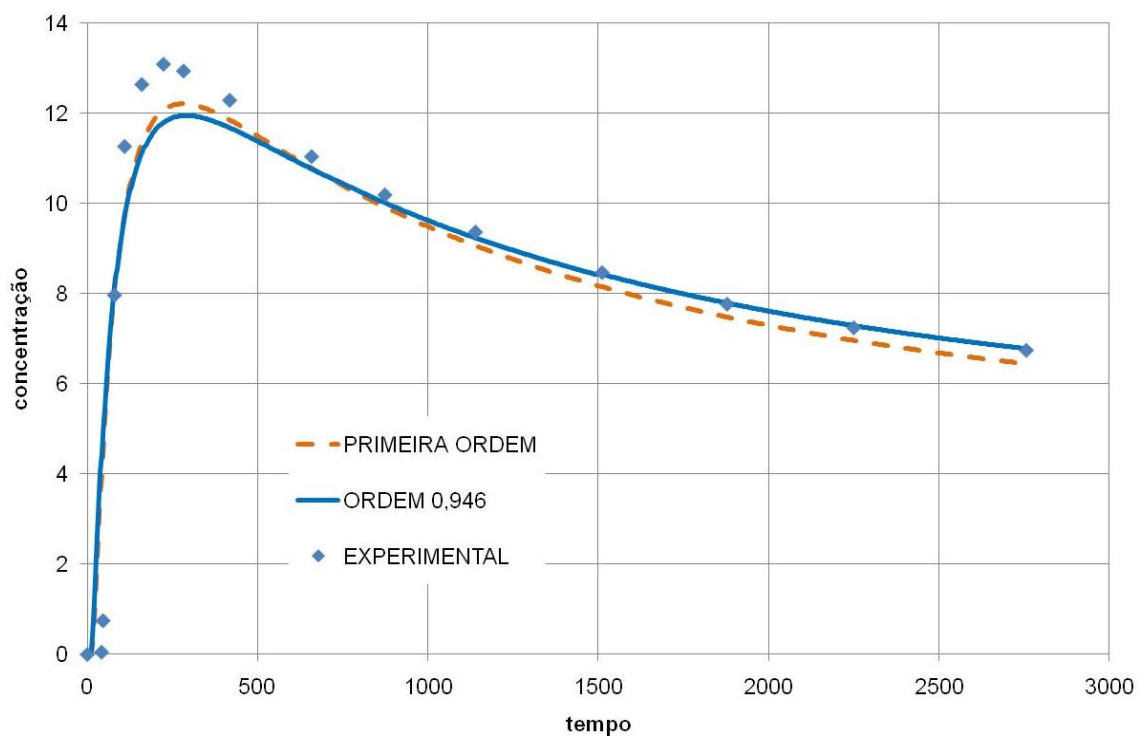


Figura VI.3 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0,33$

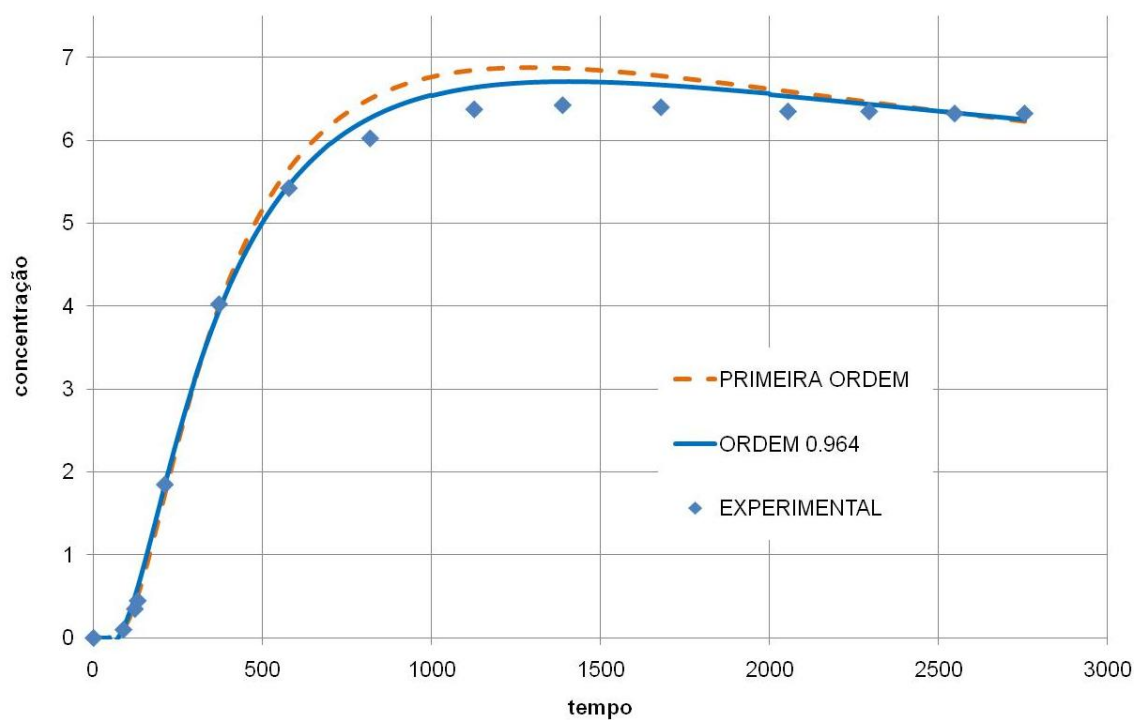


Figura VI.4 – Comparação entre dados experimentais e modelo na posição $x=0,58$

VII. CONCLUSÕES & SUGESTÕES

1 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, aplicou-se o ferramental baseado em equações diferenciais de ordem fracionárias para a modelagem de sistemas de engenharia química. Mais especificamente, foram estudadas e aplicadas técnicas numéricas para problemas não reportados na literatura, concernentes à sistemas com geometria radial. Em uma segunda etapa, foram analisadas a mistura de sólidos e a dispersão axial sob a ótica de equações diferenciais fracionárias. A partir de dados experimentais previamente reportados na literatura, foram estimados parâmetros de modelos representados por equações diferenciais de ordem fracionária tipo parcial.

Considerando a técnica heurística de algoritmos genéticos, foram estimados parâmetros do modelo de ordem fracionária e de ordem inteira para comparação. Em ambos os estudos, mistura de sólidos e dispersão axial, o valor da função objetivo usada para estimação de parâmetros levou à menores resultados. Para mistura de sólidos o modelo fracionário obteve $FOBJ = 0,0480$ e o modelo inteiro obteve $FOBJ = 0,0501$. Para dispersão axial, o modelo fracionário obteve $FOBJ = 0,0593$ e o modelo inteiro obteve $FOBJ = 0,0766$. Desta forma, o ajuste dos pontos experimentais mostrou-se melhor pelo modelo fracionário, o que pode ser comprovado pela inspeção visual dos gráficos comparativos, o que comprava a viabilidade do uso de equações diferenciais fracionárias para a modelagem de sistemas de engenharia química.

Por fim, deve-se ressaltar a importante flexibilidade introduzida pelas equações diferenciais fracionárias, uma vez que a ordem da equação pode um parâmetro de ajuste, o que pode vir a eliminar efeitos indesejados pela alteração da dinâmica do processo.

2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho representa uma primeira etapa no desenvolvimento da modelos fracionários para aplicação em sistemas de engenharia química. Assim, como trabalhos futuros, destacam-se:

- a) Identificação fracionária com variância não constante;
- b) Identificação fracionária de sistemas com ruídos;
- c) Modelagem de sistemas fracionários multi-termos;
- d) Modelagem de sistemas fracionários em geometria radial cilíndrica ou esférica.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE,L.A **Introdução à Identificação de Sistemas:** técnicas lineares e não-lineares aplicadas a sistemas reais. 3^a Ed. Editora UFMG: Belo Horizonte, 2007.

ARIS,R. **Ends and beginnings in the mathematical-modeling of chemical-engineering systems.** Chemical Engineering Science. 48, 2507-2517, 1993.

BAGLEY,R.L.; TORVIK,P.J. **A On the fractional calculus model of viscoelastic behavior.** Journal of Rheology. 30, 133-155, 1986.

BARD,Y. **Nonlinear Parameter Estimation.** 1ST Ed. Academic Press: New York, 1974.

BEN-AVRAHAM,D.; HAVLIN,S. **Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems.** 1ST Ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2000.

CÂMARA,C.T.; LENZI,M.K.; LENZI,M.K. **Uso de equações diferenciais fracionárias como técnica alternativa para a identificação de processos químicos.** 16 Evento Anual de Iniciação Científica da UFPR. 2008.

CRANK,J. **The Mathematics of Diffusion.** 2nd Ed. Oxford University Press: New York, 1980.

DAFTARDAR-GEJJI,V.; BHALEKAR,S. **Boundary value problems for multi-term fractional differential equations.** Journal of Mathematical Analysis and Applications. 345, 754–765, 2008.

DELBOSCO,D.; RODINO,L. **Existence and uniqueness for a nonlinear fractional differential equation.** Journal of Mathematical Analysis and Applications. 204, 609-625, 1996.

DENG,W. **Short memory principle and a predictor-corrector approach for fractional differential equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics. 206, 174-188, 2007.

DIETHELM,K.; FORD,N.J.; FREED A.D. **A predictor-corrector approach for the numerical solution of fractional differential equations.** Nonlinear Dynamics. 29, 3–22, 2002.

DIETHELM,K.; FORD,N.J.; FREED,A.D. **Detailed error analysis for a fractional adams method,** Numerical Algorithms. 36, 31–52, 2004.

DIETHELM,K.; FORD,J.M.; FORD,N.J.; WEILBEER,M. **Pitfalls in fast numerical solvers for fractional differential equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics. 186, 482–503, 2006.

EDWARDS,J.T.; FORD,N.J.; SIMPSON,A.C. **The numerical solution of linear multi-term fractional differential equations: Systems of equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics. 148, 401–418, 2002.

FAN,L.T.; CHEN,Y.M.; LAI,F.S. **Recent developments in solid mixing.** Powder Technology. 61, 255-287, 1990.

FLAKE, G. W. **The Computational Beauty of Nature:** Computer Explorations of Fractals, Chaos, Complex Systems and Adaptaion. 3rd Ed. MIT Press: Cambridge, 1999.

FOGLER,H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 3RD Ed. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 1999.

GALEONE,L.; GARRAPPA,R. **On multistep methods for differential equations of fractional order.** Mediterranean Journal of Mathematics. 3, 565–580, 2006.

GALUCIO,A.C.; DEU,J.-F.; MENGUE,S.; DUBOIS,F. **An adaptation of the Gear scheme for fractional derivatives.** Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 195, 6073–6085, 2006.

GEAR,C. **Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation.** 1ST Ed. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1971.

GRAHAM,A. **Kronecker Products and Matrix Calculus with Applications.** 1ST Ed. Ellis Horwood: West Sussex, 1981.

HARTLEY,T.T.; LORENZO,C.F. **Fractional-order system identification based on continuous order-distributions.** Signal Processing. 83, 2287-2300, 2003.

HIMMELBLAU, D. M. **Process Analysis by Statistical Methods.** 1ST Ed. John Wiley & Sons: New York, 1970.

HILFER,R. **Applications of Fractional Calculus in Physics.** 1ST Ed. World Scientific: Singapore, 2000.

ISFER,L.A.D.; LENZI,M.K.; LENZI,E.K. **Identification of biochemical reactors using fractional differential equations.** Latin American Applied Research. 40, 193-198, 2010.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** 5TH Ed. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2002.

KHAN,Z.S.; MORRIS,S.W. **Subdiffusive axial transport of granular materials in a long drum mixer.** Physical Review Letters. 94, 048002, 2005.

LENZI,E.; DASILVA,L.; SILVA,A.; EVANGELISTA,L.; LENZI,M.K. **Some results for a fractional diffusion equation with radial symmetry in a confined region.** Physica A. 388, 806-810, 2009.

LENZI,E.K.; LENZI,M.K.; EVANGELISTA,L.R.; MALACARNE,L.C.; MENDES,R.S. **Solutions for a fractional nonlinear diffusion equation with external force and absorbent term.** Journal of Statistical Mechanics. Theory and Experiment. P02048, 2009.

LENZI,E.K.; LENZI,M.K.; MENDES,R.S.; GONCALVES,G. ; SILVA,L.R. **Fractional diffusion equation and green function approach: exact solutions.** Physica A. 360, 215-226, 2006.

LENZI,M.K.; SILVA,F.M.; LIMA,E.L.; PINTO,J.C. **Semibatch styrene suspension polymerization processes.** Journal of Applied Polymer Science. 89, 3021-3038, 2003.

LEVENSPIEL,O. **Modeling in chemical engineering.** Chemical Engineering Science. 57, 4691-4696, 2002.

MACHADO,J.A.T. **A probabilistic interpretation of the fractional-order differentiation.** Fractional Calculus & Applied Analysis. 6, 73-80, 2003.

MACHERAS,P.; ILIADIS,A. **Modeling in Biopharmaceutics, Pharmacokinetics, and Pharmacodynamics – Homogeneous and Heterogeneous Approaches.** 1ST Ed. Springer-Verlag: Berlin, 2006.

MARSH,A.J.; STUART,D.M.; MITCHELL,D.A.; HOWES,T. **Characterizing mixing in a rotating drum bioreactor for solid-state.** Biotechnology Letters. 22, 473-477, 2000.

MEERSCHAERT,M.M.; SCHEFFLER, H.P; TADJERAN,C. **Finite difference methods for two-dimensional fractional dispersion equation.** Journal of Computational Physics. 211, 249–261, 2006.

MEERSCHAERT,M.M.; TADJERAN,C. **Finite difference approximations for fractional advection–dispersion flow equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics. 172, 65–77, 2004.

MOMANI,S.; AL-KHALED,K. **Numerical solutions for systems of fractional differential equations by the decomposition method.** Applied Mathematics and Computation. 162, 1351–1365, 2005.

MYDLARCZYK,W.; OKRASIŃSKI,W. **On a generalization of the Osgood condition.** Journal of Inequalities and Applications. 5, 497-504, 2000.

NELLES,O. **Nonlinear System Identification: From classical approaches to neural networks and fuzzy models.** 1ST Ed. Springer-Verlag: Berlin, 2001.

OLDHAM,K.B. **Semiintegration of cyclic voltammograms.** Journal of Electroanalytical Chemistry. 72, 371-378, 1976.

OLDHAM,K.B.; SPANIER,J. **The Fractional Calculus.** 1ST Ed. Dover Publications: New York, 2006.

PEARSON,R.K. **Nonlinear empirical modeling techniques.** Computers & Chemical Engineering. 30, 1514-1528, 2006.

PINTO,J.C.; LAGE,P.L.C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química.** 1ST Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2001.

PIVKA,L.; SPANY,V. **Boundary surfaces and basin bifurcations in Chua's circuit.** Journal of Circuits, Systems and Computers. 3, 441-470, 1993.

PODLUBNY,I. **Matrix approach to discrete fractional calculus.** Fractional Calculus & Applied Analysis. 3, 359-386, 2000.

PODLUBNY,I. **Fractional Differential Equations.** 1ST Ed. Academic Press: New York, 1999.

PODLUBNY,I.; CHECHKIN,A.; SKOVRANEK,T.; CHEN,Y.Q.; JARA,B.M.V. **Matrix approach to discrete fractional calculus II: partial fractional differential equations.** Journal of Computational Physics. 228, 3137-3153, 2009.

POINOT,T.; TRIGEASSOU,J.C. **Identification of fractional systems using an output-error technique.** Nonlinear Dynamics. 38, 133-154, 2004.

RICE,R.G.; DO,D.D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers.** 1ST Ed. John Wiley & Sons: New York, 1995.

SAHIMI,M.; GAVALAS,G.R.; TSOTSIS,T.T. **Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media.** Chemical Engineering Science. 45, 1443-1502, 1990.

SANTOMASO,A.; OLIVI,M.; CANU,P. **Mixing kinetics of granular materials in drums operated in rolling and cataracting regime.** Powder Technology. 152, 41-51, 2005.

SANTOMASO,A.; OLIVI,M.; CANU,P. **Mechanisms of mixing of granular materials in drums mixers under rolling regime.** Chemical Engineering Science. 59, 3269-3280, 2004.

SHEINTUCH,M.; BRANDON,S. **Deterministic approaches to problems of diffusion, reaction and adsorption in a fractal porous catalyst.** Chemical Engineering Science. 44, 69-79, 1989.

SOUSA,E. **Finite difference approximations for a fractional advection diffusion problem.** Journal of Computational Physics. 228, 4038–4054, 2009.

SEBORG,D.E.; EDGAR,T.F.; MELLICHAMP,D.A. **Process Dynamics and Control.** John Wiley & Sons: New York, 2003.

SEBORG,D.E.; HENSON,M.A. **Nonlinear Process Control**. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 1996.

TADJERAN,C.; MEERSCHAERT,M.M.; SCHEFFLER, H.P. **A second-order accurate numerical approximation for the fractional diffusion equation**. Journal of Computational Physics. 213, 205–213, 2006.

WEST,B.J.; BOLOGNA,M.; GRIGOLINI,P. **Physics of Fractal Operators**. 1ST. Ed. Springer: Berlin, 2002.

YANG,Q.; LIU,F.; TURNER,I. **Numerical methods for fractional partial differential equations with Riesz space fractional derivatives**. Applied Mathematical Modelling. 34, 200–218, 2010.

YU,C.; GAO,G. **Existence of fractional differential equations**. Journal of Mathematical Analysis and Applications. 310, 26–29, 2005.

ZANG,Y. **A finite difference method for fractional partial differential equation**. Applied Mathematics and Computation. 215, 524-529, 2009.

ZHENG,M.; MACKLEY,M. **The axial dispersion performance of an oscillatory flowmeso-reactor with relevance to continuous flow operation**. Chemical Engineering Science. 63, 1788–1799, 2008.